Untersuchungen über die Einwirkung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Ozon auf Stickoxyd, sowie über das angebliche „Stickstoffhexoxyd".

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

VON

W. Blum

aus Port Elizabeth (Staat New-Jersey, U. S. A.).

Tag der Promotion: 14. Oktober 1913.

402

Referenten: Geh. Rat Prof. Dr. Beckmann
Geh. Rat Prof. Dr. Wichelhaus.

Druck von Hermann Blanke's Buchdruckerei und Verlag,
Berlin C. 54, Kleine Rosenthalerstrasse 9.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 5

B. Historisches: Die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft 7

1. Helbig 7
2. Francesconi und Sciacca 11
3. Franz Fischer 13
4. Stavenhagen 14
5. E. Müller 14
6. Raschig 15

C. Experimenteller Teil.

a) Darstellung der Präparate.

1. Darstellung von Stickoxyd und seine Eigenschaften im flüssigen Zustand 20
2. Darstellung von flüssigem Ozon 27
3. Beschreibung des Apparates zur Herstellung tiefer Temperaturen und Messungen derselben 32

b) Die Reaktion zwischen Stickoxyd und flüssiger Luft.

1. Beschreibung des Verhaltens der „Grünen Stickoxydverbindung.“
   Bestimmung der Zersetzungstemperatur 39
2. Kritik der früheren Arbeiten über die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft 45
3. Aufnahme von Schmelzkurven der „Grünen Stickoxydverbindung“ 47
4. Die Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssigem Ozon 50
5. Eine Hypothese über die Vorgänge bei der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft 55

   Begründung dieser Hypothese durch:

6. Die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssiger Luft 58
7. Reaktion zwischen flüssigem Stickoxyd und flüssiger Luft 60
8. Die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und gasförmigem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. (— 190° und — 175°) 64

Seite

9. Anwendung dieser Reaktion zur Erklärung des Verhaltens der „Grünen Stickoxydverbindung“ bei der Zersetzung 67
10. Die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssigem Ozon 69
11. Anwendung dieser Reaktion zur Erklärung des Verhaltens der Stickoxyd-Ozonverbindung 71

D. Zusammenfassung 73

Einleitung.

Die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit war eine Untersuchung von F. Raschig über die Einwirkung von gasförmigem Stickoxyd auf flüssige Luft. Wie Raschig mitteilte, erhielt er beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft eine grüne, flockige Substanz, die durch ihre Farbe und ihr Verhalten bei der Zersetzung sich von den bisher bekannten Stickoxyden unterscheiden sollte. Diese Substanz sollte ein neues, höheres Stickoxyd sein von der Formel NO_3, also ein Stickstoffhexoxyd.

Bei der Durchsicht der Literatur fand ich, dass vor Raschig schon andere Autoren sich mit der Frage der Einwirkung von flüssiger Luft auf gasförmiges Stickoxyd beschäftigt hatten. Die Veranlassung zu den Untersuchungen war offenbar die Annahme, dass man infolge des extremen Temperaturgegensatzes der beiden zur Reaktion gelangenden Komponenten, nämlich des gasförmigen Stickoxyds und der flüssigen Luft, zu neuen Verbindungen gelangen könnte. Diese Vermutung war nicht unberechtigt, da bekanntlich der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd stark von der Temperatur abhängig ist: bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Stickstoffdioxyd, NO_2, bei tiefen Temperaturen von -100^0 ab aber Stickstofftrioxyd, N_2O_3.

In den ersten, vorläufigen Veröffentlichungen wurde das Reaktionsprodukt als ein neues, höheres Stickoxyd angesehen. In den darauf folgenden Berichten wurde jedoch der Verbindung eine einfachere Zusammensetzung zugeschrieben. Es wurden von den Verfassern verschiedene Formeln aufgestellt: N_2O_3, NO_3 und NO_5.

Diese Verschiedenheit der Resultate konnte einmal darauf zurückgeführt werden, dass die Ausführung der Analyse, die bei tiefen Temperaturen erfolgen musste, mit grossen, experimen-

tellen Schwierigkeiten verbunden war und daher Veranlassung zu Fehlerquellen gab.

Dann aber lag es zum grossen Teil auch daran, dass die Verfasser bei den Analysen das Verhalten und die Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz nicht genügend berücksichtigt, insbesondere nicht genau die Zersetzungstemperatur festgestellt hatten.

Die Ergebnisse der früheren Arbeiten konnten aus diesen Gründen nicht als einwandsfrei angesehen werden. Es war daher meine Aufgabe, die von Raschig und den andern Verfassern angestellten Versuche zu wiederholen und zu prüfen.

Ich versuchte zunächst nach dem Beispiel der früheren Autoren eine quantitative Analyse der „Grünen Verbindung", die beim Einleiten von Stickoxyd in Sauerstoff ausfällt, auszuführen. Diese Absicht aber gab ich nach vielen, misslungenen Versuchen auf, da es unmöglich war, die „Grüne Verbindung" infolge ihrer ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit zu analysieren. Ich musste daher auf einem anderen Wege vorgehen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich die Eigenschaften und das Verhalten der grünen Substanz, die bei der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft entsteht, genau untersucht, was bei den früheren Verfassern vollständig vernachlässigt worden war. Dann war es mein Bestreben, die Reaktionsfähigkeit des Stickoxyds in wechselnden Aggregatzuständen gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln bei tiefen Temperaturen aufzuklären.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen konnten nun herangezogen werden zur Entscheidung der Frage, welche Vorgänge beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft stattfinden, und ermöglichten es, das hierbei entstehende Reaktionsprodukt, die „Grüne Verbindung", zu identifizieren.

Historisches.

Die früheren Arbeiten über die Reaktion zwischen Stickoxyd und flüssiger Luft.

Es sollen im folgenden die Arbeiten besprochen werden, die sich auf das Studium der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft beziehen. Da manche dieser Arbeiten in italienischen Zeitschriften erschienen sind, über die es in der deutschen chemischen Literatur nur kurze und unzureichende Referate gibt, so habe ich es für nötig gehalten, zumal die Originalabhandlungen nicht immer zugänglich sind, die vorhandene Lücke auszufüllen, und über die in den italienischen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten, besonders über die Analysenmethoden ausführlichere Angaben zu machen.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, dass entweder Stickoxyd direkt in flüssige Luft geleitet wurde, oder indem man eine elektrische Hochspannungsflamme in flüssiger Luft brennen liess. In diesem Falle finden in dem Gasraum, der sich an den glühenden Elektroden ausbildet, mehrere Vorgänge statt: einmal bildet sich infolge der bei der Funkenentladung auftretenden hohen Temperatur in geringen Mengen Ozon, vorwiegend aber tritt eine Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff zu Stickoxyd ein. Dieses Stickoxyd reagiert dann weiter mit der flüssigen Luft. Es handelt sich also bei beiden Darstellungsmethoden um dieselbe Reaktion, und das Einwirkungsprodukt war daher, ob das Stickoxyd direkt auf die flüssige Luft einwirkte oder erst in der Hochspannungsflamme gebildet wurde, stets das gleiche.

In der zuletzt beschriebenen Weise führte

Helbig

seine Untersuchungen aus. Die erste Abhandlung[1]) liess er im Jahre

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 11. II. 57. C. B. 1902. II. 686.

1902 erscheinen mit der Ueberschrift: „Ueber ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs“. Beim Durchleiten einer Reihe von elektrischen Entladungen in flüssiger Luft beobachtete er die Bildung einer festen, flockigen, grünen, äusserst unbeständigen Verbindung, die sich unter Entwicklung von roten Dämpfen bisweilen auch explosionsartig unter Aufleuchten zersetzte. Durch seine Entstehungsweise und sein Verhalten bei der Zersetzung unterschied sich dieser Körper von den bisher bekannten Oxyden des Stickstoffs.

In einer weiteren Mitteilung[2]) wurde von demselben Verfasser berichtet, dass der grüne Körper, den er anfangs für ein neues Stickoxyd gehalten hatte, zum grössten Teil aus N_2O_3 bestünde. Die Explosibilität war auf die gleichzeitige Anwesenheit von Ozon zurückzuführen.

In derselben Abhandlung gab Helbig eine ausführliche Beschreibung des Apparats, mit dem er die Substanz dargestellt hatte. Die wesentlichen Teile desselben sollen hier kurz erläutert werden.

Ein gewöhnliches cylindrisches Glassgefäss diente zur Aufnahme der flüssigen Luft und der bei der Funkenentladung entstehenden Substanz. Es steckte in einem enganschliessenden Dewargefäss, um es vor der umgebenden Wärme zu isolieren. Das Dewargefäss wurde n i c h t mit flüssiger Luft gefüllt. (Das cylindrische Glasgefäss soll im folgenden zur besseren Unterscheidung immer mit „Analysiergefäss“ bezeichnet werden). Das „Analysiergefäss“ war nach oben verjüngt und an dem engeren Teil durch einen Stopfen an dem Dewargefäss befestigt, so dass keine warme Luft in den Innenraum des Dewargefässes eintreten konnte. Eine Platinelektrode steckte in dem Boden des „Analysiergefässes“ und hatte Kontakt mit einem Draht, der durch das Dewargefäss hindurchgeführt war und mit dem einen Pol des Induktors in Verbindung stand. Die andere Elektrode bildete ein Kupferdraht, der kurz bis zu dem unteren Ende in ein Glasrohr eingeschmolzen und in geeigneter Weise in dem „Analysiergefäss“ befestigt war.

Die Darstellung der Substanz geschah in folgender Weise: nachdem das „Analysiergefäss“ bis ca. ⅓ der Höhe mit flüssi-

---

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma. 12. I. 166. C. B. 1903. 1. 949.

ger Luft gefüllt war, setzte man die Elektroden in Kontakt und liess den Induktor arbeiten. Wenn man die obere Elektrode um ein paar Millimeter von der unteren entfernte, fand die Entladung statt. Es bildete sich dann ein ziemlich stabiles Flämmchen, und die Spitzen der Elektroden wurden trotz der niedrigen Temperatur der Umgebung glühend. Bei zu starkem Strom schmolzen sie auch.

Wenige Augenblicke nach dem Beginn der Entladung entstanden grünliche Flocken, welche in der flüssigen Luft herumschwammen. Ihre Menge wuchs beträchtlich, so dass nach einer halben Stunde die Flüssigkeit so trübe geworden war, dass man das Blitzen der Entladungen nicht mehr sehen konnte. Die Menge der flüssigen Luft, die zur Darstellung von ½ gr N_2O_3 nötig war, betrug ungefähr 300 ccm, und es dauerte beinahe eine Stunde, bis sich soviel gebildet hatte.

Um die anhaftende flüssige Luft zu entfernen, wurde so verfahren, dass man dieselbe unter vermindertem Druck verdampfen liess. Zu diesem Zweck wurde das „Analysiergefäss", nachdem die obere Elektrode herausgenommen war, mit einer pneumatischen Handpumpe verbunden und evakuiert. Unter einem Druck von 20 mm kochte die flüssige Luft schnell. Wenn nur soviel zurückgeblieben war, dass dieselbe mit der Substanz eine Art Brei bildete, wurde das Dewarsche Gefäss, das in seinem Inneren das „Analysiergefäss" enthielt, in ein zweites weiteres Dewarsches Gefäss getaucht, das flüssige Luft enthielt, ohne aber die Verbindung mit der Luftpumpe zu unterbrechen oder diese stillzusetzen. Durch die so erzielte Verminderung der äusseren Temperatur wurde das Sieden der in dem Analysiergefäss befindlichen flüssigen Luft langsamer. Nachdem aber einmal die letzten Spuren verdampft waren, sollte nach Helbigs Angaben die Temperatur der zurückgebliebenen Substanz nicht über jene der im äusseren Cylinder befindlichen flüssigen Luft steigen. Unter diesen Bedingungen war die Substanz vollständig stabil. An dem Druck des Manometers konnte man sich überzeugen, ob die flüssige Luft vollständig verdampft war.

An dieser Stelle macht Helbig keinerlei Angaben, ob er sich durch Messung der Temperatur wirklich darüber informiert hat, ob die Substanz im Analysiergefäss die Temperatur der flüs-

sigen Luft angenommen hatte. Man kann nämlich nicht annehmen, dass ein Dewargefäss, wenn es aussen mit flüssiger Luft gekühlt wird, an der inneren Glaswand die Temperatur der flüssigen Luft annimmt. Noch weniger kann diese Annahme zutreffen für ein Glassgefäss, wenn es sich im Innern des Dewarschen Gefässes befindet. Da die Temperatur nicht gemessen worden ist, so muss man die Bemerkung Helbigs, dass die Temperatur der zurückgebliebenen Substanz nicht über jene der im äusseren Cylinder befindlichen flüssigen Luft steigen konnte, aus diesem Grunde sehr in Zweifel ziehen.

Im „nassen Zustande", solange der Körper sich noch in flüssiger Luft befand, erinnerte er in Farbe und Aussehen lebhaft an frisch gefälltes Chromhydroxyd. Nach Abscheidung der anhaftenden flüssigen Luft stellte er eine amorphe, ganz schwach himmelblaue Masse dar. Der Schmelzpunkt, thermoelektrisch bestimmt, lag bei — 111°. „Im Augenblick des Schmelzens verändert sich die schwach himmelblaue Farbe in dunkles Azurblau, welche Farbe man bisher als characteristisches für das Stickstofftrioxyd gehalten hatte. Diese Farbe bleibt auch, wenn man die Substanz durch Abkühlen mit flüssiger Luft zum Erstarren bringt."

Ausführung der Analyse.

Wegen der grossen Unbeständigkeit der Substanz war es unmöglich, dieselbe direkt zur Wägung zu bringen. Es wurde daher so verfahren, dass der Stickstoff und Sauerstoff bestimmt wurde, welche in einer beliebigen Substanzmenge enthalten waren. Das Verhältnis beider gab die Zusammensetzung der Substanz wieder.

Die Apparatur war ungefähr folgende: Ein Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase enthielt eine Kupferspirale, die auf beiden Seiten mit Asbest-Pfropfen befestigt war. Nachdem das Glasrohr mit der Spirale genau gewogen war, wurde es mit dem „Analysiergefäss" verbunden, das die zu untersuchende Substanz enthielt und in der vorhin beschriebenen Weise in einem Dewarschen Gefäss steckte, welches a u s s e n mit flüssiger Luft gekühlt war. Das andere Ende des Rohres war mit einer Sprengelschen Quecksilber-Luftpumpe verbunden, an wel-

cher die nötigen Vorrichtungen angebracht waren, um das aus dem Analysiergefäss abgesaugte Gas in einen graduierten Cylinder überzuführen. Diese Pumpe liess man so lange arbeiten, bis sie aufhörte, sichtbare Gasmengen fortzutragen. Dann wurde das Glasrohr mit einer Reihe Gasflammen erhitzt und das Dewarsche Gefäss aus der flüssigen Luft herausgenommen. Dadurch konnte sich die Substanz allmählich auf Zimmertemperatur erwärmen und sich zersetzen. Die Zersetzungsprodukte strichen über das glühende Kupfer und gaben dort den Sauerstoff ab, während der Stickstoff kontinuierlich mit der Luftpumpe abgesaugt und in den Messcylinder übergeführt wurde.

Das Glasrohr mit der oxydierten Kupfer-Spirale wurde wieder gewogen, aus der Gewichtsdifferenz der Sauerstoff berechnet und das Volumen des über Wasser gesammelten Stickstoffs gemessen. Dieser Stickstoff enthielt aber stets unzersetztes Stickoxyd, das durch das glühende Kupfer nicht zerlegt worden war. Durch eine Ferrosulfatlösung wurde dasselbe absorbiert und die Menge durch die nach der Absorption eingetretene Volumenverminderung festgestellt. Der in dem Stickoxyd enthaltene Sauerstoff und Stickstoff wurde zu dem durch das Kupfer gebundenen Sauerstoff bezw. zu dem in dem Messcylinder aufgefangenen Stickstoff hinzugerechnet.

Im Jahre 1904 erschien ebenfalls in einer italienischen Zeitschrift eine Arbeit von

Francesconi und Sciacca[1])

über die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff bei tiefen Temperaturen.

Diese Arbeit ist insofern von Interesse, als bei den Untersuchungen auch der Körper erwähnt wird, der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft ausfällt.

Es ist daher nötig, auch auf diese Arbeit einzugehen.

Den Verfassern kam es unter anderem darauf an, festzustellen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Oxydationsfähigkeit des Stickoxyds durch Sauerstoff ausübt.

Ueber die Arbeit von Francesconi und Sciacca ist im Deutschen chemischen Centralblatt ausser einer kurzen Angabe der

[1]) Gazz. chem. ital. 34. I. 447.

Resultate nichts mitgeteilt; es ist daher angebracht, an dieser Stelle einige Angaben zu machen.

Die Verfasser führten die Reaktion so aus, dass sie Stickoxyd und Sauerstoff in wechselnden Aggregatzuständen miteinander zur Reaktion gelangen liessen und zwar:

1. festes Stickoxyd und gasförmigen Sauerstoff,
2. gasförmiges Stickoxyd und flüssigen Sauerstoff,
3. gasförmiges Stickoxyd und gasförmigen Sauerstoff,
4. flüssiges Stickoxyd und flüssigen Sauerstoff.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle Einzelheiten der Darstellungsmethoden hier angeben würde. Ich beschränke mich daher darauf, die Ausführung der Analysen kurz zu beschreiben.

Die nach den vier verschiedenen Darstellungsmethoden erhaltene Substanz wurde von dem anhaftenden flüssigen Sauerstoff befreit. Es blieb dann ein festes Produkt von intensiv blauer Farbe zurück, welches, nachdem es vollständig geschmolzen war, analysiert wurde. Das Reaktionsprodukt wurde im flüssigen Zustande in Glasröhrchen gesammelt, die zugeschmolzen wurden und in diesen für die Analysen aufgehoben. Bei jeder Analyse wurde nur der Stickstoff bestimmt. Der Stickstoffgehalt traf bei allen Versuchen auf die Formel N_2O_3 zu.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen wird mitgeteilt in folgenden Worten:

Wenn flüssiges Stickoxyd mit flüssigem Sauerstoff, oder festes oder flüssiges Stickoxyd mit gasförmigem Sauerstoff, oder auch gasförmiges Stickoxyd mit flüssigem Sauerstoff reagieren, so bildet sich, wie auch immer das Mengenverhältnis beider ist, auch bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff stets N_2O_3. Gasförmiges Stickoxyd und gasförmiger Sauerstoff geben auch N_2O_3, wenn sie bei — 110° oder tieferen Temperaturen aufeinander einwirken.

In dieser Form wird im chemischen Centralblatt und in den Handbüchern der anorganischen Chemie über das Ergebnis der Arbeit von Francesconi und Sciacca berichtet, ohne dass aber irgendwelche Angaben über Darstellungs- und Analysenmethoden gemacht werden.

Ich möchte schon an dieser Stelle sagen, dass manche von den Verfassern aufgestellte Behauptungen, wie ich im Verlaufe meiner Arbeit gefunden habe, nicht zutreffend sind. Die Ausführung der Analysen war vollkommen falsch, da die Verfasser das Reaktionsprodukt im flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur untersucht hatten. Ich werde später noch auf die Untersuchungen von Francesconi und Sciacca eingehen, vorläufig habe ich nur einen kurzen Bericht über die Ausführung der Analysen geben wollen. Von den soeben besprochenen Arbeiten wird bei den späteren Autoren, die sich mit der Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssiger Luft beschäftigt haben, nur die von Helbig erwähnt; die von Francesconi und Sciacca scheint unbekannt geblieben zu sein. Dies mag, wie schon gesagt, daran liegen, dass über diese Untersuchungen, die in italienischen Zeitschriften veröffentlicht worden sind, im chemischen Centralblatt nur kurze, wenig beachtete Referate vorhanden sind.

In einer Arbeit von

Franz Fischer:[1])

„Einiges über den Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur“ wird auch jener Körper erwähnt, der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft entsteht. Bei den Versuchen liess man eine Wasserstofflamme in flüssiger Luft brennen. „Es bildete sich in diesem Falle neben Ozon noch ein zweites Produkt, nämlich Stickoxyd, welches als Salpetrigsäureanhydrid in Form blaugrüner Flocken, also im gefrorenen Zustande, in der übrig bleibenden flüssigen Luft herumschwimmt. Man hat nur nötig, den Rest der flüssigen Luft durch ein Filter zu giessen, um das in der Luft gelöste Ozon von den Stickoxyden zu trennen.“

Hier hat Franz Fischer in den „blaugrünen Flokken“ offenbar denselben Körper in den Händen gehabt, den auch Helbig in seiner Arbeit ausführlich beschreibt. Dies scheint daraus hervorzugehen, dass die von beiden Verfassern gewählte Versuchsanordnung im Princip die gleiche ist: Helbig liess eine elektrische Hochspannungsflamme, Fischer eine Wasserstofflamme in flüssiger Luft brennen. Es treten in beiden Fällen dieselben Vorgänge ein, indem in dem Gasraum der in der flüssigen Luft

[1]) Chem. Ztg. 1906. 104.

brennenden Flamme die Sauerstoffatome zu Ozon, die Stickstoff- und Sauerstoffatome zu Stickoxyd zusammentreten. Man kann daher erwarten, dass bei beiden Darstellungsmethoden dieselbe Verbindung entsteht.

Die grüne Stickoxydverbindung wird ferner noch von

Stavenhagen[1])

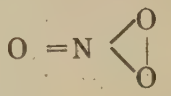
erwähnt in einer Arbeit: „Ueber die Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen." Er hat aber keine genauen Untersuchungen angestellt, sondern schreibt nur: „Es wurde versucht mit Hilfe von im Vakuum siedender flüssiger Luft möglichst sämtliche Stickoxyde zu kondensieren. Dabei wurde zwar ein hellgrün gefärbtes Reaktionsprodukt erhalten, das im wesentlichen aus flüssigem Stickstoff bestand, bei der Verflüchtigung aber wieder den charakteristischen Geruch nach Stickoxyden, sowie saure Reaktion zeigte."

In den beiden zuletzt angeführten Arbeiten von Franz Fischer und Stavenhagen wird die grüne Verbindung, die durch eine Hochspannungsflamme in flüssiger Luft entsteht, nur kurz erwähnt, da die Farbe und das Verhalten des Körpers bei der Zersetzung auffallen mussten. Doch lag es ausserhalb des Arbeitsgebiets der betreffenden Autoren, eine quantitative Analyse über jenen Körper anzustellen, so dass die Natur und die Zusammensetzung der Stickoxydverbindung weiterhin unaufgeklärt blieb.

Der nächste, der sich wieder einer systematischen Untersuchung der grünen Verbindung zuwandte war

E. Müller.[2])

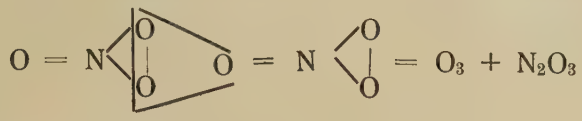
Er stellte den Körper in derselben Weise dar wie Helbig, indem er elektrische Funkenentladungen in flüssiger Luft stattfinden liess. Die so gewonnene grüne, beim Schmelzen indigoblau werdende Substanz hielt er für ein Stickstoffhexoxyd,



[1]) Ber. 38. 2177.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911. 1179.

das leicht unter Bildung von N_2O_3 und Ozon zerfallen könnte:



Kurze Zeit später trat

Raschig[1])

mit der Mitteilung hervor, dass er denselben Körper, den E. Müller durch elektrische Entladungen in flüssiger Luft hergestellt hatte, durch Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft erhalten habe. Es bildete sich dabei ein heligrüner Brei, der beim Verdampfen des Luftüberschusses ein schmutzig grün-blaues Pulver hinterliess, das sich schnelll unter Sauerstoffabgabe weiter zersetzte. Es blieb dann eine prachtvoll tiefblau gefärbte Substanz zurück, zweifellos N_2O_3. Die quantitative Untersuchung, die sehr schwer auszuführen war, ergab die Zusammensetzung entsprechend der Formel Nr. 5.

Bald nach dieser Veröffentlichung erschien ein Vortrag, den

Raschig[2])

auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte gehalten hat, über Stickstoffhexoxyd, NO_3. Dieser Körper bildete sich in Form von grünlich gefärbten Flocken, wenn man Stickoxyd in flüssige Luft leitete. Diese grünen Flocken sollten nach Ansicht von Raschig ein neues Stickoxyd sein, da alle bisher bekannten Oxyde des Stickstoffs sich durch Aussehen und Farbe deutlich unterschieden. Denn Stickstofftrioxyd N_2O_3 zeigt auch bei den tiefsten Temperaturen seine indigoblaue Färbung, und Stickoxyd, NO, und Stickstoffdioxyd, NO_2, sind im festen Zustand farblos.

Raschig stellte die Substanz dar, indem er in ein Weinholdsches Gefäss mit flüssiger Luft so lange Stickoxyd einleitete, bis ein dicker grüner Brei entstanden war. Dann liess er den Sauerstoffüberschuss allmählich abdunsten und drückte den Rückstand mit einem pistillartig erweiterten Glasstab zusammen. Die Substanz zersetzte sich freiwillig bereits bei Temperaturen, die nur wenig über dem Siedepunkt von flüssigem Sauerstoff lagen. Da-

[1]) Ebenda 1911. 1320.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912. pag. 1912.

bei entwich Sauerstoff und es blieb eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit zurück, N_2O_3, durchsetzt mit farblosen Kristallen von NO_2.

Ueber Ausführung der Analyse, von der Raschig einen kurzen und unklaren Bericht gibt, muss ich auf seine Originalabhandlung verweisen.

Ueber das Ergebnis der Analysen wird folgendermassen geschrieben: Die gefundenen Werte, die in der neuen Substanz auf ein Atom Stickstoff 2,78 und bei einem zweiten Versuch 2,83 Atome Sauerstofff aufwiesen, waren entsprechend der Tatsache, dass bei der Analyse eine geringe Zersetzung stattgefunden hatte, etwas zu klein, und Raschig nahm an, dass der wahre Wert 3 ist, und der Körper die Zusammensetzung NO_3 hat.

Das Stickstoffhexoxyd sollte demnach nach der einfachen Gleichung

$$NO + O_2 = NO_3$$

entstanden sein.

Dann führte der Autor weiter aus, dass dieses Stickstoffhexoxyd derjenige Körper sei, dessen Existenz er schon vor mehreren Jahren in seinen Arbeiten über Stickoxydoxydation vorausgesagt hatte. Ich muss es mir aber versagen, auf diese Erörterung weiter einzugehen.

Die letzte Arbeit, in welcher gründliche und systematische Untersuchungen über die grüne Stickoxydverbindung mitgeteilt werden, wurde im letzten Jahre von

Ernst Müller[1])

veröffentlicht: „Ueber die Bildung von Stickoxyden bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft." Während bei allen früheren Autoren zuverlässige Angaben darüber fehlen, bei welcher Temperatur der Körper analysiert worden war, bedeutete die Arbeit von E. Müller insofern einen Fortschritt, als er zum ersten Mal versuchte, die Analyse bei bestimmten, konstant erhaltenen Temperaturen auszuführen. Der allgemeine Gang der Analyse war ebenso wie bei der von Helbig ausgeführten Arbeit.

Die Hauptschwierigkeit bestand darin, den mechanisch anhaftenden Sauerstoff zu entfernen und neben der vollständigen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1911. pag. 324.

Verdampfung des Sauerstoffs auch darauf zu achten, dass die Analyse bei einer Temperatur ausgeführt wurde, bei der die grüne Verbindung sich noch nicht zersetzt hatte.

Dies festzustellen, hat sich der Verfasser in unnötiger Weise sehr erschwert. Er glaubte nämlich beobachtet zu haben, dass die grüne, in der flüssigen Luft suspendierte Substanz beim Belichten ihre Farbe ändern würde, indem die zuvor grünen Flocken schön himmelblau wurden. Diese Beobachtung sollte bei der Analysierung berücksichtigt werden, und daher wurden alle Operationen im Dunkeln bei schwacher Gasbeleuchtung ausgeführt. „Die Farbe der trockenen, von flüssiger Luft befreiten Substanz konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, weil die Verbindung wegen ihrer Lichtempfindlichkeit nur bei schwacher Gasbeleuchtung betrachtet werden durfte und diese eine Unterscheidung von blau und grün nicht erlaubte."

Es sei schon gleich an dieser Stelle bemerkt, dass ich während meiner Arbeit diese Beobachtung E. Müllers niemals bestätigt fand.

Um den überschüssigen Sauerstoff zu entfernen, wurden von E. Müller verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst sollte es in der Weise erreicht werden, dass das Gefäss, in dem sich die Substanz befand, evakuiert wurde, während es aussen mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde. Dabei zeigte es sich, dass bei fortschreitender Evakuierung der Körper in der Zusammensetzung sich dauernd änderte, indem bei 20 mm Druck das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff 1 : 5,3, bei 12 mm Druck 1 : 3,05, bei 0,1 mm Druck 1 : 1,49 betrug.

Dann wurde versucht, den Körper bei — 118° zu analysieren. Diese Temperatur wurde deshalb gewählt, weil es die kritische Temperatur des Sauerstoffs ist, und anzunehmen war, dass auf diesem Wege der Sauerstoff vollständig entfernt werden konnte. Die Analyse ergab das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff wie 1 : 1,67, entsprechend der Formel N_2O_3.

In der nächsten Versuchsreihe wandte der Verfasser noch tiefere Temperaturen an. Er wusch zunächst die Substanz mit flüssigem Stickstoff aus, um den flüssigen Sauerstoff zu entfernen und liess den Stickstoff bei — 140°, der kritischen Tempe-

ratur, verdampfen. Das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff war in diesem Falle wie 1 : 1,10 und wie 1 : 1,21.

Noch tiefere Temperaturen als — 118° oder — 140° wurden bei der quantitativen Analyse nicht angewandt, da es nicht möglich war, den anhaftenden flüssigen Sauerstoff bezw. Stickstoff zu entfernen, wenn die Temperatur unterhalb der kritischen lag.

Es schien aber dem Verfasser nicht unwahrscheinlich, dass die grüne Stickoxydverbindung nur bei Temperaturen unter —140° existenzfähig sein konnte. Er versuchte daher, durch Aufnahme genauer Schmelzkurven der Substanz Schlüsse auf ihre Zersetzung ziehen zu können. Die Kurven, bei denen die Temperaturmessungen bei — 153°, im anderen Falle bei 158° anfingen, zeigten aber alle bis zum Schmelzpunkt einen regelmässigen Verlauf. Der Schmelzpunkt lag bei — 102°. (Helbig — 111°).

Es war also nicht gelungen, festzustellen, bei welcher Temperatur die Zersetzung der Substanz, gekennzeichnet durch den Farbenumschlag von grün nach blau, stattfand.

Die Ergebnisse der Untersuchung wurden dahin zusammengefasst, dass die auf verschiedene Weise analysierte grüne Stickoxydverbindung bezüglich des Stickstoffs und Sauerstoffs die Zusammensetzung hat, die der Formel N_2O_3 entsprechen sollte. Zum Schluss aber heisst es:

„Die Ergebnisse der Analyse schliessen es nicht aus, dass bei sehr tiefen Temperaturen und bei einem Ueberschuss von Sauerstoff in der grünen Substanz vielleicht doch ein höheres Oxyd des Stickstoffs vorliegt."

Im vorstehenden habe ich versucht, ein Referat über die verschiedenen Arbeiten von Helbig, Francesconi u. Sciacca, Müller und von Raschig über die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft zu geben, wobei es mir besonders darauf ankam, die zur Analysierung benutzten Methoden ausführlich mitzuteilen. Auf diesen Punkt näher einzugehen schien mir deswegen notwendig, da die verschiedenen Verfasser bei der Ausführung der Analysen insofern nicht richtig vorgegangen sind, als sie vorher keine genauen Messungen über die Zersetzungstemperatur der Substanz angestellt hatten. Dies war zweifellos ein grosser

Fehler, und dadurch, dass es vernachlässigt wurde, sich vorher über die Zersetzungstemperatur der grünen Verbindung genau zu informieren, war es auch erklärlich, dass die Resultate der auf Grund von verschiedenen Seiten ausgeführten Analysen nicht übereinstimmten, und für den grünen Körper Formeln wie N_2O_3, NO_3 und NO_5 aufgestellt werden konnten.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Präparate.

Darstellung von Stickoxyd und seine Eigenschaften im flüssigen Zustand.

Unter den verschiedenen Methoden zur Darstellung von Stickoxyd zeichnet sich die von E m i c h[1]) angegebene und schon von verschiedenen Autoren angewandte besonders dadurch aus, dass sie ein reines Gas liefert, das vollkommen frei ist von anderen Stickoxyden.

Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Quecksilber auf salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure, wodurch der Gesamtstickstoff der salpetrigen Säure als Stickoxyd entbunden wird. Diese Reaktion, die bekanntlich in dem Lungeschen Nitrometer zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von nitroser Schwefelsäure dient, ist von Emich zur Darstellung von reinem Stickoxyd ausgearbeitet worden.

Stickoxyd ist eine Substanz, die bei längerem Aufbewahren eine allmähliche Zersetzung erleidet, welche sehr beschleunigt wird bei Berührung mit Kalilauge[2]) und auch mit Ferrosulfatlösung.[3]) Als Zersetzungsprodukte bilden sich Stickstoffoxydul und Stickstoff. Sogar schon bei Berührung mit Wasser findet diese Zersetzung statt, wobei sich auch, wie in den beiden anderen Fällen N_2O bitdet.[4]) Das nach dem Emichschen Verfahren rein dargestellte Stickoxyd war daher, wenn es nicht so-

[1]) Wien. Mon. 13. 73. 1892.

[2]) Gay Lussac . . A. Ch. 3. 23. 229 Emich: M. Ch. 13. 90. 1892. Usher: Zeitschr. für phys. Chem. 62. 622.

[3]) Leduc: Compt. rend. 116. 322. 1893. Thomas: Ann. de chem. et Phys. 7. 13. 145.

[4]) Cooke: Chem. News. 58. 115.

fort benutzt wurde, nach längerem Stehen mit Stickstoffoxydul und Stickstoff verunreinigt. Aus diesem Grunde schien es bei einigen Versuchsreihen nicht nötig zu sein, eine Darstellungsmethode zu wählen, die zwar den Vorzug hat, ein vollkommen reines Gas zu liefern, aber in der Ausführung langwierig und bei dauerndem Arbeiten zeitraubend ist.

Ich habe es daher vorgezogen, das Stickoxyd nach der alten und einfachsten Methode darzustellen, die auf der Reduktion der Salpetersäure durch Kupfer beruht. Zu diesem Zweck lässt man Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1, 2 auf Kupferblechstreifen im Kippschen Apparat einwirken. Das Gas wurde, um es von Feuchtigkeit und höheren Stickoxyden zu befreien, durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und konnte sofort, ohne erst in einer Gassammelflasche aufbewahrt zu werden, für die Versuche verwandt werden.

Nach Analysen von Adventowski[1]) beträgt der Gehalt an Stickoxyd des aus Kupfer und Salpetersäure entwickelten Gases 94,7%, der Rest ist Stickoxydul und Stickstoff. Diese Beimengungen waren bei meinen Versuchen unwesentlich und störten nicht, da beim Einleiten des Stickoxyds in flüssige Luft der Stickstoff nicht kondensiert wird. Ebenso war die Anwesenheit von Stickoxydul nicht von Bedeutung, da ich keine quantitativen Analysen auszuführen hatte, bei denen es auf vollkommene Reinheit der Reagentien ankam, und da z. B. bei der Aufnahme der Schmelzkurven der Schmelzpunkt des Stickoxyduls weit oberhalb des von mir untersuchten Temperaturgebietes lag, so dass die Anwesenheit des Stickoxyduls ohne Einfluss war.

Das aus Kupfer und Salpetersäure oder nach dem Emichschen Verfahren dargestellte Stickoxyd wurde dazu benutzt, um durch Einleiten in flüssige Luft die von Raschig dargestellte „Grüne Verbindung“ zu erhalten, es diente ferner dazu, sein Verhalten im flüssigen und festen Zustande zu beobachten und seine Reaktionsfähigkeit bei tiefen Temperaturen gegenüber gasförmigem und flüssigem Sauerstoff zu untersuchen.

---

[1]) Anzeiger der Akad. der Wissensch. zu Krakau. 1909. 2. 2. 765.

Darstellung von festem und flüssigem Stickoxyd.

Das im Kippschen Apparat entwickelte Gas wurde durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und von dort durch ein Einleitungsrohr in ein Reagenzglas, das durch einen Gummistopfen verschlossen wurde. Die Luft wurde durch langes Einleiten von Stickoxyd aus dem Reagenzglas vollständig verdrängt, so dass das Gas keine Spur einer Färbung mehr zeigte, die von Stickstoffdioxyd herrührte, und dann das Reagenzglas schnell mit dem Gummistopfen, durch den das Einleitungsrohr hindurchging, verschlossen. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alle Teile des Apparats vollkommen dicht schlossen, wurde das Gas kondensiert, indem das Reagenzglas allmählich in flüssige Luft getaucht wurde. Hierbei trat zuerst ein Leidenfrostsches Phänomen auf. Nachdem durch allmähliche Abkühlung das Reagenzglas direkt von der flüssigen Luft berührt wurde, konnte man deutlich sehen, wie das Gas für einen Augenblick verflüssigt und dann gleich fest wurde. Das Reagenzglas wurde nur mit dem untersten Teil in die flüssige Luft getaucht, so dass nur eine kleine Fläche gekühlt wurde. Wenn an dieser Stelle das Stickoxyd kondensiert war und das Nachströmen des Gases langsamer erfolgte, wurde das Reagenzglas tiefer in die flüssige Luft getaucht. In dieser Weise konnten durch allmähliches Weitereintauchen des Reagenzglases in die flüssige Luft bequem grössere Mengen zum Erstarren gebracht werden, wobei die Reaktion im Kippchen Apparat immer ruhig und gleichmässig verlief. Dies ist für den Reinheitsgrad des Gases wichtig, da bei zu heftiger Einwirkung der Salpetersäure auf das Kupfer, wenn die Kondensation zu schnell erfolgt, eine starke Erwärmung der Flüssigkeit eintritt und zur Bildung von Stickoxydul Veranlassung gibt.

Wenn das feste Stickoxyd verflüssigt werden sollte, wurde so verfahren, dass das Dewarsche Gefäss in einzelnen Abschnitten tiefer gesenkt wurde. Die Teile, die nicht von der flüssigen Luft berührt wurden, fingen allmählich an zu schmelzen. Die Mündung des Vakuumgefässes wurde mit Watte verstopft, um dem kondensierten Gase die Wärme möglichst langsam zuzuführen, so dass kein zu frühzeitiges Sieden eintreten konnte, und um zu verhindern, dass sich auf der Aussenseite des Kondensa-

tionsgefässes Feuchtigkeit niederschlug. Dies war von grosser Wichtigkeit, da es mir häufig darauf ankam, Vorgänge im Innern des Reagenzglases zu beobachten.

Während des Schmelzens war das Reagenzglas dauernd mit der Waschflasche und dem Kippschen Apparat, aus dem das Gas entwickelt wurde und dessen Ableitungshahn geöffnet blieb, verbunden. Das flüssige Stickoxyd wurde soweit erwärmt, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit gerade durch den Druck der Flüssigkeitssäulen in der Schwefelsäurewaschflasche und im Kippschen Apparat aufgehoben wurde. Wenn das Gas anfing, aus dem Kondensationsgefäss wieder in den Kippchen Apparat zurückzuströmen, so wurde durch tieferes Eintauchen in den Dampfraum des Dewarchen Gefässes das Stickoxyd wieder abgekühlt. An dem Auf- und Niedersteigen der beiden Flüssigkeitssäulen in der Waschflasche liessen sich die Druckunterschiede im Kippchen Apparat und im Kondensationsgefäss beobachten. Die Waschflasche diente auf diese Weise als Manometer.

Ueber die Farbe des flüssigen Stickoxyds.

Das Stickoxyd hatte im flüssigen Zustand meistens eine grüne Farbe. Nur manchmal, wenn die Salpetersäure im Kippschen Apparat zum Teil schon verbraucht und nach längerem Arbeiten jede Spur von Luft aus dem Apparat entfernt war, war das flüssige Stickoxyd hellblau gefärbt. Im festen Zustand war es, wenn alle Teile des Apparates bei der Kondensation dicht geschlossen hatten und keine Luft eingedrungen war, eine farblose kristallinische Masse, durchsetzt von grünen und blauen Streifen, die sich jedesmal dann gebildet hatten, wenn bei der Darstellung des festen Stickoxyds das Reagenzglas ein Stück tiefer in die flüssige Luft getaucht worden war.

Schon ein Einblick in die Literatur zeigte mir, dass die Farbe sowie die einfachsten physikalischen Konstanten bei dem Stickoxyd noch nicht einwandsfrei und übereinstimmend festgestellt worden sind.

Die von den verschiedenen Forschern beobachteten Siedetemperaturen und Schmelzpunkte habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beobachter	Siedetemperatur	Schmelzpunkt	Erstarrungsdruck
Olszewski	— 153,6°	— 167°	138 mm Hg.
Ladenburg & Krügel	— 142,8°	— 150°	—
Ramsay & Travers	— 149,9°	—	—
Adventowski	— 150,2°	— 160,6°	168 mm Hg.

Man sieht, dass die Angaben der verschiedenen Forscher grosse Verschiedenheiten aufweisen, die jedenfalls darauf zurückgeführt werden müssen, dass das zu den Versuchen gebrauchte Gas nicht gleichmässig rein gewesen ist. Auch die Farbe des verflüssigten Gases wird verschieden angegeben. In den unten angeführten Arbeiten wird das verflüssigte Stickoxyd als grüne oder blaue oder farblose Flüssigkeit beschrieben.

Olszewski,[1]) der wohl als erster die Verflüssigung des Gases durchgeführt hat, bezeichnete es als grün, in dünnen Schichten als farblos. Er vermutete jedoch, dass in seinem Verflüssigungs-Apparat Spuren von Luft vorhanden waren, durch die das Stickoxyd verunreinigt worden war, und führte die grüne Farbe des verflüssigten Gases auf diese Verunreinigungen zurück. Er hielt es für wahrscheinlich, dass das flüssige, vollkommen rein dargestellte Stickoxyd farblos ist.

Dagegen beschrieb Dewar[2]) die Farbe des verflüssigten Gases als hellblau und meinte, das dieses die Eigenfarbe des Gases im flüssigen Zustande ist.

Auch Ramsay und Travers[3]) geben die blaue Farbe an, doch stimmen sie der Ansicht Olszewskis insofern zu, als sie die blaue Farbe nicht dem Stickoxyd zuschreiben, sondern sauerstoffreicheren Stickoxyden, die sich in dem flüssigen Stickoxyd gelöst haben und sich äusserst schwer auch nicht nach mehrmaliger fraktionierter Destillation entfernen lassen. V. Wittorf[4]) gab an, dass das flüssige Stickoxyd, das nach dem Emichschen Verfahren rein dargestellt war, grün gefärbt war. Nur Laden-

[1]) Compt. rend. 100, 940 (1885).
[2]) Journal Chem. Soc. Proc. 1895. 225.
[3]) Untersuchung von Gasen. 1905. pag. 276.
[4]) Zeitschrift für anorg. Chem. 41. 85.

burg und Krüger[1]) bemerkten kurz, dass das Stickoxyd im flüssigen Zustand farblos sei.

R. W. Gray[2]) hatte durch mehrmalige fraktionierte Destillation vollkommen reines, flüssiges Stickoxyd dargestellt, um es für die Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffs zu benutzen. Er schreibt über das verflüssigte Gas folgendes: „Das flüssige Stickoxyd, das ich als vollständig rein dargestellt hatte, besass stets eine ausgesprochen blaue Färbung. Bei Anwesenheit geringer Spuren von Sauerstoff wurde die Flüssigkeit grünlich und liess ich nach und nach mehr Sauerstoff hinzutreten, so wurde folgende Farbenreihe durchlaufen:

Auf das Blaugrüne folgte fast Farblosigkeit, dann grelles Apfelgrün mit einem Stich ins Gelbliche und Dunkelolivengrün. Bei meinen Experimenten war mir der Farbenwechsel ein sehr genauer Masstab für die Anwesenheit von Undichtigkeiten des Apparats. — Die hellgrüne Farbe der Flüssigkeit zeigte mir schon im voraus die durch eine Undichtigkeit verursachte Verunreinigung, die dann später aus den Zahlen hervorging. Durch schnelle tiefere Abkühlung erhält man das Stickoxyd in festem, durchsichtigen Zustande, dabei wird die blaue Färbung dunkler. Das feste durch Sublimation erhaltene Gas scheint mir weiss zu sein. Es nimmt beim Schmelzen wieder die charakteristische blaue Färbung an.“ Gray vermutete, dass in dem blau- und weissgefärbten Stickoxyd verschiedene Modifikationen vorlägen, doch da die Messung des Dampfdrucks in beiden Fällen übereinstimmende Werte ergab, so wurde die Frage, ob zwei Modifikationen vorlagen, nicht weiter diskutiert.

Adventowski[3]) schreibt über das feste und flüssige Stickoxyd folgendes: „Das Stickoxyd verhält sich nach Einführung in das durch flüssige Luft gekühlte Gefäss je nach dem Grade der Reinheit verschieden. Einmal erstarrte das Gas zu einer weissen Masse mit dunkelblauen und gelben Streifen, ein ander Mal war die ganze Masse dunkelblau oder endlich ganz schneeweiss. Nach dem Erhitzen schmolz die Masse zu einer grünlichen ins Gelbliche fallenden Flüssigkeit, oder es bildete

[1]) Ber. 32 1818.
[2]) Dissertation Bonn. 1907. Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs.
[3]) Anzeiger der Akad. der Wissenschaften zu Krakau 1909. 2. 2. 765.

sich eine Flüssigkeit von grasgrüner Farbe. Nach mehrmaliger Fraktionierung bildete das geschmolzene Stickoxyd eine Flüssigkeit von ausgeprägt hellblauer Farbe. In dünnen Schichten war die Flüssigkeit farblos."

Aus dieser Zusammenstellung der früheren Arbeiten kann man sehen, dass über die Farbe des flüssigen Stickoxyds noch Zweifel bestehen. Wahrscheinlich ist die Farbe des von Verunreinigungen vollständig befreiten Gases hellblau.

Jedoch wurde übereinstimmend angegeben, dass das Stickoxyd, wenn es nicht vollkommen rein dargestellt war, eine grüne Farbe besitzt. Dies wollte ich nur anführen, da von Raschig[1]) behauptet worden war, dass festes Stickoxyd vollkommen farblos sei, und E. Müller[2]) angegeben hatte, dass kein bisher bekanntes Stickoxyd eine grüne Farbe besitzt. Dadurch wurden Raschig und E. Müller zu der Annahme geführt, dass in der grünen Substanz, die durch Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft ausfällt, eine bisher unbekannte Verbindung vorläge.

[1]) Zeitschrift für angew. Chem. 1911 pag. 1912.
[2]) Zeitschrift für anorg. Chem. 1912 pag. 325.

Darstellung von flüssigem Ozon.

Im Verlauf meiner Arbeit wurde ich dazu geführt, die Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssigem Ozon zu beobachten, um so einige Anhaltspunkte für das Verhalten des Stickoxyds bei tiefen Temperaturen gegenüber anderen Oxydationsmitteln als Sauerstoff zu gewinnen.

Ich versuchte, das flüssige Ozon in möglichst hoher Konzentration zu gewinnen, da anzunehmen war, dass in einer konzentrierten Ozonlösung der Verlauf der Reaktion mit dem Stickoxyd und der dabei entstehende Körper am besten zu beobachten und zu untersuchen war.

Das rege Interesse und die intensive Arbeit, die dem Ozon in den letzten Jahren zugewendet worden war, hatte zu neuen Darstellungsmethoden geführt, die es ermöglichten, das Gas in hochkonzentrierter Form zu erhalten. Franz Fischer[1]) ist es gelungen, durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure bei hoher Stromdichte sowie bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln, die sich besonders auf die Form der Elektroden und deren Kühlung beziehen, die Ozonkonzentration auf 23%, in manchen Fällen sogar bis auf 28% zu steigern. Da es aber mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft war, nach dieser Methode eine dauernde Entwicklung von Ozon zu erreichen und grössere Mengen zu gewinnen, was zur Verflüssigung notwendig war, so habe ich es vorgezogen, das Ozon nach der alten Vorschrift, die fälschlicherweise Berthelot zugeschrieben wird, in Wirklichkeit aber zuerst von Kolbe angewandt worden ist, darzustellen.[2])

Das auf diesem Wege durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Sauerstoff gewonnene Ozon war zwar sehr verdünnt, jedoch gelang es leicht, eine Anreicherung an Ozon zu erzielen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 202.

[2]) O. Hauser u. Herzfeld. Ber. 45. 3515.

Der Strom für die dunklen elektrischen Entladungen im Ozon-Apparat wurde von einem Ruhmkorff-Induktor geliefert, dessen Funkenstrecke ungefähr 5 cm betrug. An dem Induktur war ein Deprezunterbrecher angebracht, der ungefähr 40 Unterbrechungen pro Sekunde gab. Den Primärstrom lieferten 4 hintereinander geschaltete Akkumulatoren.

Die Bedingungen, die für eine gute Ozon-Ausbeute wesentlich sind und die von dem Ozon-Apparat in seiner Bauart erfüllt sein sollen, sind ungefähr folgende:

1. der Ozon-Apparat muss gekühlt werden,
2. er soll aus Glas von gleichmässiger Stärke hergestellt sein,
3. die beiden Glasoberflächen, zwischen denen die Entladungen stattfinden, müssen möglichst nahe aneinander liegen,
4. der Sauerstoff muss vollkommen trocken sein.

Die Ozonkonzentration, die man im günstigsten Fall erhalten kann, soll etwa 5% betragen. Die Ausbeute, die ich erhalten habe, betrug aber bei Anwendung von einer Röhre im besten Fall nur 0,23%. (Der Ozongehalt soll hier immer in Gewichtsprozenten angegeben werden.)

Eine Steigerung der Ausbeute liess sich aber erreichen, wenn man statt einer Röhre mehrere hintereinander schaltete und auf diese Weise den Raum, zwischen denen die Entladungen stattfinden, vergrösserte. Ausser der Zahl der Röhren ist noch von grosser Wichtigkeit die Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, und zwar liegen die Verhältnisse bei hintereinander geschalteten Apparaten so, dass bei langsamer Durchleitung die Ausbeute mit der Zahl der Röhren zunimmt.

Ich ging schliesslich dazu über, 4 Ozonröhren hintereinander zu schalten. Die Verbindungsrohre der einzelnen Apparate waren miteinander verschmolzen, so dass auf diese Weise Quecksilberdichtungen, wie sie sonst angewandt werden, überflüssig waren.

Die Ausbeuten, die ich bei verschiedener Röhrenzahl und Durchleitungsgeschwindigkeit erhalten habe, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Zahl der Röhren	Liter Sauerstoff pro Minute	Ausbeute
1	1	—	0,23%
2	2	0,66	0,49%
3	2	0,33	1,49%
4	2	0,22	1,59%
5	2	0,04	2,42%
6	4	0,66	1,51%
7	4	0,13	3,33%

Man sieht deutlich aus dieser Tabelle, dass eine grosse Zahl der Ozonröhren und eine langsame Durchströmungsgeschwindigkeit auf die Ausbeuten von günstigem Einfluss sind. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren habe ich bei der Darstellung des Ozons den Sauerstoff, nachdem er scharf getrocknet war, langsam die Röhren passieren lassen.

Bestimmung der Ozonkonzentration.

Die Bestimmung des Ozongehalts geschah in folgender Weise. Der Sauerstoff, der aus einer Bombe entnommen wurde, passierte zunächst eine Gasuhr, wurde dann durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd getrocknet und ging dann durch die vier Ozonröhren, die vorher auch grünlich getrocknet worden waren. An der letzten Ozonröhre war durch Korkverschluss ein Knierohr angebracht, das den ozonhaltigen Sauerstoff nach einem Zehnkugelrohr führte, das mit einer neutralen Jodkaliumlösung gefüllt war. Für jede Analyse wurden zwei Liter Sauerstoff durchgeleitet, die mit einer Genauigkeit von 0,1% an der Gasuhr abgelesen werden konnten. Beim Auftreffen des ozonisierten Sauerstoffs auf die Jodkaliumlösung schied sich sofort Jod ab, ausserdem entwickelten sich Nebel, die man immer beobachtet, wenn Ozon mit oxydierbaren Flüssigkeiten zusammentrifft.

Nachdem zwei Liter Sauerstoff durch den Apparat geleitet worden waren, wurde der Induktor ausgeschaltet, der Sauerstoffstrom unterbrochen und das Zehnkugelrohr vom Apparat gelöst. Die Jodkaliumlösung wurde in ein Becherglas gespült, mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod titriert. Die zur Titration des

ausgeschiedenen Jods verbrauchten Cubiccentimeter $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ geben multipliziert mit $^{24}/_{10}$, dem Aequivalentgewicht des Ozons dividiert durch 10, direkt die Milligramme Ozon an.

Bei der Umwandlung von Sauerstoff in Ozon tritt eine Volumenverminderung ein, aus drei Teilen Sauerstoff bilden sich zwei Teile Ozon. Dies ist bei Berechnung der Analyse berücksichtigt worden. Die zwei Liter Sauerstoff, die durch den Ozon-Apparat gegangen sind, sind in ihren Volumen um einen dem gebildeten Ozon entsprechenden Betrag verringert worden. Wäre die Umwandlung quantitativ, so würden statt drei Liter Sauerstoff, die eingeleitet wurden, zwei Liter Ozon austreten. Von dem ermittelten Sauerstoffvolumen war daher das Volumen des gebildeten Ozons abzuziehen. Ferner musste in Betracht gezogen werden, dass der Bomben-Sauerstoff nicht chemisch rein war, sondern ein Gehalt von 93% besass.

Als Berechnungsbeispiel nehme ich den letzten Versuch, bei dem zwei Liter Sauerstoff in 15 Minuten durchgeleitet wurden und eine Jodausscheidung bewirkten, die durch 36,10 ccm $Na_2S_2O_3$ $^1/_{10}$ n. aufgehoben wurde. Durch Multiplikation mit 2,4 erhält man die Milligramme Ozon, nämlich 86,64 mg. Diese entsprechen 40,42 ccm Ozon und werden von dem Sauerstoffvolumen abgezogen. 2000 ccm Sauerstoff von 93 Volumenprozent entsprechen 1860 ccm, davon sind 40,5 ccm Ozon abzuziehen, gleich 1820,5 ccm = 2,601 gr Sauerstoff. Der Prozentgehalt des Gases an Ozon wird durch die Proportion erhalten:

$$2{,}601 : 0{,}0864 = 100 : x$$

Das Gas enthält demnach 3,33 Gewichtsprozent Ozon.

Verflüssigung des Ozons.

Nachdem ich durch mehrfach veränderte Versuchsanordnungen festgestellt hatte, unter welchen Bedingungen ich das Maximum der Ozonausbeute erreichen konnte, habe ich die Verflüssigung des Gases vorgenommen und dabei darauf geachtet, den Sauerstoff nach guter Trocknung möglichst langsam durch die Röhren zu leiten. Den ozonhaltigen Sauerstoff habe ich in einem Reagenzglas verflüssigt. Als Kühlungsmittel diente wieder flüssige Luft. Nachdem durch Einleiten des ozonhaltigen Gases die

Luft aus dem Reagenzglas verdrängt war, wurde dieses langsam in die flüssige Luft getaucht. In wenigen Minuten kondensierte sich eine hellblaue Lösung von Ozon in flüssigem Sauerstoff.

Da die Siedepunkte von Ozon und Sauerstoff um 63^0 auseinander liegen (Ozon — 119^0, Sauerstoff — 182^0), so liess sich je nach der Art der Abkühlung eine Trennung von Ozon und Sauerstoff ausführen. Wurde das Ozonsauerstoffgemisch schnell abgekühlt, indem das Einleitungsrohr bis dicht an den Boden des Reagenzglases, das in flüssige Luft tauchte, gebracht wurde, so kondensierte sich mit dem wenigen Ozon auch der gesamte Sauerstoff. Man erhielt so eine hellblaue Ozonlösung, deren Konzentration sich nicht sehr unterschied von derjenigen des gasförmigen Ozongemisches, also ungefähr 3% betrug. War dagegen das Einleitungsrohr 10 cm oder weiter vom Boden des Reagenzglases entfernt, so wurden die Gasteilchen, die aus dem Einleitungsrohr kamen, nicht sofort auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, sondern kamen erst durch Zonen von etwas höherer Temperatur. Dadurch wurde dem Ozon Gelegenheit gegeben, sich zuerst zu kondensieren, während der Sauerstoff zum grössten Teil im gasförmigen Zustand zurückblieb. Selbstverständlich wurde auf diese Weise keine vollständige Trennung von Ozon und Sauerstoff erzielt, aber es war ein einfaches Mittel, um die Konzentration der Ozonlösung zu steigern. Die Ozonlösungen, die so erhalten wurden, waren konzentrierter und unterschieden sich deutlich durch ihre dunkelblaue Farbe von einer verdünnten Lösung. Reines Ozon ist eine schwarzblaue Flüssigkeit.

Das flüssige Ozon, das in dieser Weise hergestellt war, hat meistens für meine Versuche gedient, um die Reaktion mit gasförmigem Stickoxyd zu beobachten. Der Konzentrationsgrad genügte vollkommen für die meisten zu untersuchenden Erscheinungen. Wenn es mir darauf ankam, besonders stark konzentrierte Lösungen darzustellen, so verfuhr ich nach der von Ladenburg[1]) angegebenen Weise, indem ich durch mehrmalige fraktionierte Destillation den überschüssigen Sauerstoff entfernte.

[1]) Ber. 31. 2510.

Beschreibung des Apparats zur Herstellung tiefer Temperaturen und Messung derselben.

Um eine Temperatur von — 80° zu erreichen, wurde ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether verwandt. Durch Druckverminderung in der Dampfphase liess sich die Temperatur weiter erniedrigen. Um Temperaturen bis ungefähr — 115° herzustellen, wurde Alkohol oder Aether genommen, die durch flüssige Luft abgekühlt wurden. Alkohol bildet schon bei — 80° eine schwerbewegliche, — syrupartige Flüssigkeit, mit der sich nicht gut umgehen lässt. Für tiefere Temperaturen als — 115° konnte man Pentan anwenden, das, wenn es frei war von höheren Homologen, noch bis — 150° abgekühlt werden konnte, ohne dass es fest wurde. Wollte man Temperaturen haben, die bis zum Siedepunkt des Sauerstoffes reichten, so versagte auch diese Flüssigkeit, und man musste Methan als Kältemittel benutzen. Methan siedet bei — 165° und schmilzt bei — 186°. Man kann daher Methan bequem verflüssigen, wenn man als Kühlungsmittel flüssigen Sauerstoff oder flüssige Luft anwendet. Frisch dargestellte flüssige Luft hat eine Temperatur von ungefähr — 191° und würde das Methan zum Erstarren bringen. Lässt man aber den grössten Teil des beigemengten flüssigen Stickstoffs verdampfen, was nach einigem Gebrauch von selbst eintritt, so findet eine Temperaturerhöhung von mehreren Graden statt, die genügt, um das Methan im flüssigen Zustand zu erhalten. Ich habe das Methan aus Leuchtgas dargestellt, in dem es bis zu 30% enthalten ist. Ich verfuhr in folgender Weise:

Ich leitete das Gas durch einen Blasenzähler und dann durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr, um es von Feuchtigkeit zu befreien. Schwefelsäure als Trockenmittel ist nicht anwendbar, da sich in der Schwefelsäure harzige Massen ausscheiden, und der Druck des Leuchtgases so klein ist, dass er die kleinste Schwefelsäuremenge nicht zu überwinden vermag. Dann wurde das getrocknete Gas durch ein Schlangenrohr geleitet, das sich in einem Bad von gekühltem Alkohol befand. Der

Alkohol war auf — 110° abgekühlt. In dem Schlangenrohr wurden Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylen und die schweren Kohlenwasserstoffe kondensiert, und ein Gemisch von Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff trat aus dem Schlangenrohr aus. Diese Gase wurden in ein Reagenzglas geleitet, das in flüssiger Luft gekühlt wurde. Auf das Reagenzglas war ein Deckel aufgeschliffen, durch den ein Einleitungsrohr und ein mit einem Hahn verschliessbares Ableitungsrohr hindurchging. Das Methan wurde verflüssigt, während Kohlenoxyd und Stickstoff unkondensiert blieben. Wenn am Blasenzähler zu sehen war, dass der Gasstrom nachliess, wurde der Hahn am Ableitungsrohr geöffnet, um die nichtverflüssigten Gase abzulassen. Dann wurde der Hahn wieder geschlossen und es konnte wieder Methan verflüssigt werden.

Dieses Methan konnte dann als Kältemittel benutzt werden. Indem man es mehr oder weniger mit flüssiger Luft abkühlte, hatte man ein bequemes Mittel, um einen Temperaturbereich von — 186° bis — 165° herzustellen, bei welchem alle anderen Lösungsmittel fest werden.

Diese Methode, passend gewählte Flüssigkeiten als Kältebäder zu benutzen und so Temperaturen zwischen — 80° und — 186° herzustellen, ist in der Anwendung unbequem und mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden, wenn man einen Körper allmählich von der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Zimmertemperatur erwärmen will. Die Methode muss versagen, wenn es sich darum handelt, bei tiefen Temperaturen das Verhalten eines Körpers hinsichtlich seiner Farbe oder seines Schmelzpunktes zu beobachten, weil z. B. Pentan bei starker Abkühlung auf — 150° anfängt undurchsichtig zu werden und daher nicht gestattet, die Eigenschaften eines Körpers zu untersuchen, der sich im Innern eines von dem Kältebad umgebenen Gefässes befindet.

Alle diese Schwierigkeiten sind zu überwinden, wenn man statt eines flüssigen Kältemittels einen festen Körper nimmt, dem durch Abkühlung oder Erwärmung jede Temperatur erteilt werden kann. Der feste Körper, der zur Herstellung verschiedener Temperaturen dienen soll, muss eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine geringe spezifische Wärme besitzen. Diese Eigenschaf-

ten sind in hervorragendem Masse beim Silber vorhanden. Ich habe Kupfer benutzt, das nächst Silber die grösste Wärmeleitfähigkeit hat. Nach dem Vorbilde des von Nerns[1]) beschriebenen Kupfercalorimeters habe ich bei meinen Messungen einen Kupferblock angewandt. Derselbe hatte die Form eines Cylinders, der innen mit einer cylindrischen Bohrung versehen war, die zur Aufnahme der Substanz diente. Wurde der Block in flüssige Luft getaucht, so nahm er allmählich die Temperatur der flüssigen Luft an und teilte sie auch der in der Bohrung befindlichen Substanz mit, so dass der Block und die zu untersuchende Substanz d'eselbe Temperatur hatten. Es ist klar, dass man den Kupferblock bequem auf jede Temperatur abkühlen oder erwärmen kann.

Die Bestimmung der Temperatur geschah auf elektrischem Wege mit Thermoelementen. Ich habe das Thermoelement Kupfer-Konstantan benutzt, das bei einer Temperaturdifferenz von 1° fer Konstantan benutzt, das bei einer Temperaturdifferenz von 1° eine elektromotorische Kraft von ca. 0,040 Millivolt gibt. Als Messinstrument diente ein Millivoltmeter von der Firma Kaiser & Schmidt. Der Ausschlag, den ich bei einem Thermoelement bekam, war aber zu klein und gestattete nur Temperaturdifferenzen von höchstens einem Grad abzulesen. Ich habe daher zwei Thermoelemente hintereinander geschaltet und damit den doppelten Ausschlag erhalten. Bei Ablesung der Ausschläge am Millivoltmeter mit einer Lupe konnten die Temperaturen mit einer Genauigkeit von einem halben Grad festgestellt werden, was für meine Messungen genügte.

Die Konstruktion der Thermoelemente und ihre Anbringung an dem Kupfercylinder sollen nun im folgenden beschrieben werden.

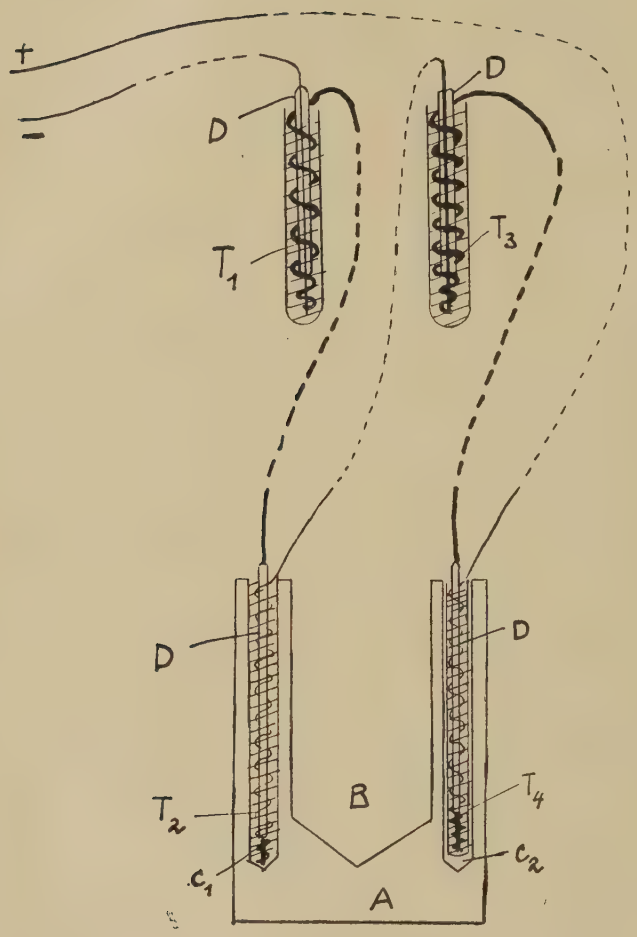
In dem Cylinder wurden neben der grossen Bohrung, die zur Aufnahme der Substanz diente, zwei kleine Bohrungen gemacht, in welchen das eine Paar Lötstellen der beiden hintereinander geschalteten Thermoelemente befestigt wurden. Das andere Paar Lötstellen steckte in schmelzendem Eis. Um einen guten thermischen Kontakt der Lötstellen mit dem Kupferblock zu erzielen, wurden die Bohrungen mit Woodschem Metall an-

[18]) Sitzungsb. der königl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1910 XII,

gefüllt. Die beiden im Kupferblock befindlichen Lötstellen mussten voneinander isoliert werden. Dies wurde in der Weise gemacht, dass eine Lötstelle in eine Glaskapillare eingelassen wurde, die ebenfalls mit Woodschem Metall angefüllt war. Bei jeder Lötstelle musste ferner darauf geachtet werden, dass die Zuleitungsdrähte voneinander isoliert waren und sich in der mit Woodschem Metall gefüllten Bohrung erst an der Lötstelle berührten. Zu diesem Zweck wurde immer ein Draht, soweit er in die Bohrung hineinragte, in eine dünne Glaskapillare eingeschmolzen, nur der unterste Teil des Drahtes ragte aus der Kapillare heraus. Der andere Draht des Thermoelementes wurde um die Kapillare und um das untere, freie Ende des anderen Drahtes mehrfach herumgewickelt. In derselben Weise wurde auch das andere Paar Lötstellen, die in schmelzendes Eis tauchten, hergestellt und auch in Glaskapillaren eingelassen, die mit Woodschem Metall angefüllt waren.

Die Füllung der engen Glaskapillaren und der Bohrungen im Kupfercylinder mit Woodschem Metall ist sehr einfach, wenn man dazu dünne Drähte aus Woodschem Metall verwendet. Um diese herzustellen, verfährt man in folgender Weise: Woodsches Metall schmilzt bekanntlich schon bei 60°, lässt sich also durch leichtes Erwärmen verflüssigen. In das flüssige Metall taucht man eine Glaskapillare, deren Durchmesser etwas kleiner ist als derjenigen der Kapillare, die nachher mit Woodschem Metall angefüllt werden soll. Durch leichtes Saugen zieht man das flüssige Metall in der Kapillare hoch und lässt es sich, nachdem man ein genügend langes Stück erhalten hat, abkühlen. Dann zerdrückt man das Glas und erhält so ein Stück Draht aus Woodschem Metall, das sich bequem in die zur Isolation dienende Kapillare einsetzen lässt. Diese wird nun wieder erwärmt, so dass der Woodsche Metalldraht sich verflüssigt, und in die geschmolzene Masse die Lötstelle des Thermoelements hineingedrückt. In dieser Weise wurden drei Lötstellen mit der Glaskapillare umgeben, zwei für das schmelzende Eis und eine für den Kupferblock. Die andere Lötstelle im Kupferblock braucht nicht isoliert zu werden.

Die Figur gibt die Einzelheiten in der Konstruktion des Kupferblocks und der Thermoelemente wieder.



A ist der Kupfercylinder, B ist die grosse Bohrung, die zur Aufnahme der Substanz dient, C_1 und C_2 die beiden Bohrungen für die beiden Lötstellen T_2 und T_4 der Thermoelemente, T_1 und T_3 sind die Lötstellen, die in Eis tauchen. D ist die Kapillare, die die beiden Zuleitungsdrähte, soweit sie in Woodschem Metall liegen, bis zur Lötstelle isolieren. Die Lötstelle T_4 ist mit einer Kapillare umgeben, um die beiden in C_1 und C_2 entstehenden Thermoströme zu isolieren. Die dünnen Drähte sind Kupfer, die dicken Konstantan.

Ein wichtiges Erfordernis beim Anfertigen von Thermoelementen ist, dass man für gute Isolation der Drähte und Ausschluss von Feuchtigkeit sorgt. Um zu verhindern, dass an den Stellen, an denen sich die Drähte berühren, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit galvanische Ströme entstehen und bei den Ablesungen Fehler hervorrufen, habe ich die einzelnen Drähte gut mit Isolierband umwickelt.

Jedes Thermoelement muss über den ganzen Umfang seines Messbereiches geaicht werden. Dies erfolgte sowohl durch Aufnahme von thermometrischen Fixpunkten, als auch durch Vergleich mit einem bereits geaichten Thermometer.

Als solche Fixpunkte wurden der Siedepunkt von Kohlensäure in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether und der von reinem Sauerstoff genommen. Die Temperatur des Kohlensäure-Aethergemisches sollte — 78,3° betragen. Sie wurde aber infolge des Wassergehalts des Aethers und der Verunreinigungen der Kohlensäure immer etwas erhöht. Ich habe daher jedesmal die Temperatur mit einem geaichten Petanthermometer verglichen.

Um die Thermoelemente in dem Temperaturbereich von — 80° bis — 115° zu aichen, wurden sie in Alkohol getaucht, der durch flüssige Luft auf — 115° abgekühlt war. Der Alkohol, der sich in einem Dewargefäss befand, erwärmte sich allmählich; die Temperatur wurde unter guter Rührung des Gemisches von 5° zu 5° an einem Pentanthermometer abgelesen und die entsprechende elektromotorische Kraft am Millivoltmeter gemessen. Diese Aichungen wurden mehrmals bei steigender und fallender Temperatur wiederholt und aus mehreren Ablesungen der Mittelwert genommen. Auf diese Weise waren die elektromotorischen Kräfte der Thermoelemente bei der Temperatur von — 80° bis — 115° genau bekannt, und die Angaben der Thermoelemente konnten als zuverlässig gelten.

Als tiefster Fixpunkt wurde der Siedepunkt von flüssigem Sauerstoff genommen, der in reiner Form aus Sulfomonopersäure und Kaliumbichromat[1]) dargestellt wurde. Die elektromotorischen Kräfte, die bei den Temperaturen von — 78° bis — 115°

---

[1]) Blau: Monatshefte für Chemie 13. 281. E. Erdmann: Ber. 37. 1184.

und bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (— 182°) gemessen worden waren, wurden in ein Koordinaten-System eingetragen und die elektromotorischen Kräfte, die den Temperaturen zwischen — 115° und — 182° entsprachen, graphisch bestimmt. Man erhielt so eine Kurve, die die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur wiedergab.

Die Skala des mir zur Verfügung stehenden Millivoltmeters war nicht fein genug, um Temperaturdifferenzen von ½° mit Sicherheit ablesen zu können. Ich habe daher als Skala ein Winkelmass mit feiner Teilung benutzt, und dieses auf das Deckglas des Instrumentes aufgeklebt. Diese Skala habe ich schon bei der Aichung benutzt und die jedem Ausschlag entsprechende Temperatur von 5° zu 5° aufgetragen. Bei genaueren Messungen wurde die Temperatur graphisch aus der Kurve bestimmt, die den Verlauf der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur wiedergab. Auf diese Weise konnte ich die Temperatur des Kupfercylinders s o f o r t an dem Millivoltmeter ablesen, wie bei jedem Flüssigkeitsthermometer, ein Vorteil, durch den sich die Thermoelemente ganz besonders vor dem Gasthermometer auszeichnen.

Durch die Anwendung des Kupfercylinders zur Beobachtung des Verlaufs von Reaktionen, die sich bei tiefen Temperaturen abspielen, ist mir diese Arbeit sehr erleichtert worden. Es kam mir nämlich darauf an, Temperaturen zu bestimmen, die nur wenig höher waren, als die der flüssigen Luft. Mit flüssigen Kältebädern waren dieselben aber nur schwer herzustellen.

Die Temperaturmessung liess sich auch leicht ausführen, da die Thermoelemente sich in der beschriebenen Weise, ohne viel Raum einzunehmen, anbringen liessen. Der Kupfercylinder stellte also einen Apparat dar, in dem das Kältebad, Thermometer und das Gefäss zur Aufnahme der Substanz vereinigt waren.

Die Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssiger Luft.

Beschreibung des Verhaltens der „Grünen Stickoxydverbindung".

Bestimmung der Zersetzungstemperatur.

Als Zersetzungstemperatur wird bei der „Grünen Stickoxydverbindung" diejenige Temperatur aufgefasst, bei welcher der Farbenumschlag von grün nach hellblau auftritt. Dieser Farbenumschlag ist auch in allen früheren Arbeiten angegeben und in dem gleichen Sinne gedeutet worden, dass nämlich die Substanz bei der Umwandlung von grün nach blau eine chemische Veränderung erleidet, derzufolge sich als Zersetzungsprodukt blaues Stickstofftrioxyd, N_2O_3 bildet; die unveränderte grüne Verbindung sollte dagegen einen neuen Körper von unbekannter Zusammensetzung darstellen.

Man war sich darüber klar, dass, wenn die grüne Verbindung untersucht werden sollte, es nötig sei, bei Ausführungen der Analyse die Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur zu halten. Doch gab keiner der früheren Verfasser an, welches die Zersetzungstemperatur ist, obwohl dies für die Untersuchung von grösster Bedeutung war.

Es war daher für mich die wichtigste Aufgabe, die Zersetzungstemperatur genau zu bestimmen.

Die Substanz stellte ich bei allen Versuchen in folgender Weise dar. In ein Reagenzglas wurde flüssige Luft gegossen und aussen mit flüssiger Luft gekühlt, die sich in einem unversilberten Dewargefäss befand. Das aus Kupfer und Salpetersäure entwickelte Stickoxyd wurde, nachdem es eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure passiert hatte, durch ein Glasrohr in die flüssige Luft geleitet. Die Einleitungsgeschwindigkeit wurde ziemlich rasch genommen, um möglichst viel Gasmengen in die flüssige Luft zu schicken, bevor sich das Glasrohr verstopfte. Trotzdem liess sich nicht verhindern, dass das Ende des Einleitungsrohres, das in flüssige Luft tauchte, in der Regel nach

10 bis 15 Secunden verstopft war. Es bildeten sich dabei schwer zu untersuchende Gemische von verschiedenen Stickoxyden in fester Form von dunkelblauer bis grüner Farbe. Mit einem neuen Einleitungsrohr wurden dann weitere Mengen Stickoxyd eingeleitet. Man erhielt so dichte grüne Flocken, die zuerst die flüssige Luft vollständig anfüllten und sich nach einiger Zeit zu Boden setzten. Die Angabe Helbigs, wonach der grüne Körper in Farbe und Aussehen deutlich an gefälltes Chromhydroxyd erinnert, ist sehr treffend.

Die grünen, in flüssiger Luft aufgeschlämmten Flocken liessen sich auf ein Filter bringen. Liess man die flüssige Luft ablaufen, so ballten sich die Flocken zu einem Brei zusammen, und man konnte folgendes beobachten: Solange noch flüssige Luft von dem Filter festgehalten wurde, war die Substanz beständig, was man daran erkennen konnte, dass die grüne Farbe bestehen blieb. In dem Masse aber, wie die in dem Filter aufgesaugte flüssige Luft verdampfte, ging auch die Zersetzung der grünen Substanz vor sich. Unter Zusammenschrumpfen der Substanz veränderte sich die Farbe von grün nach hellblau, und schliesslich schmolz bei weiterer Temperaturerhöhung der Körper zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Charakteristisch ist, dass die Zersetzung nicht bei der ganzen Masse und bei einer bestimmten Temperatur eintritt, sondern an einem Punkt beginnt und dann allmählich weiter schreitet. Die Substanz konnte teilweise schon geschmolzen sein, während sie an anderen Stellen noch grün gefärbt und unzersetzt war.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass, wenn die grüne Verbindung sich zersetzt hatte, die hellblaue Farbe des festen Zersetzungsproduktes bestehen blieb, wenn die Substanz wieder mit flüssiger Luft übergossen wurde. Die Zersetzung ging Hand in Hand mit dem Verschwinden der flüssigen Luft und konnte nicht wieder rückgängig gemacht werden durch erneuten Zusatz von flüssiger Luft.

Wenn ich nach mehrmaligem Einleiten von Stickoxyd genügend Substanz erhalten hatte, wurden die weiteren Vorbereitungen für die Untersuchung getroffen. Eine Dewarsche Schale wurde mit flüssiger Luft gefüllt und der Kupfercylinder, mit dem

die Zersetzungstemperatur der grünen Verbindung bestimmt werden sollte, hineingestellt. Zur Temperaturmessung wurden, wie schon ausführlich beschrieben, zwei hintereinander geschaltete Thermoelemente benutzt, von denen zwei Lötstellen am Kupferblock befestigt waren, während die beiden anderen in schmelzendem Eis steckten.

Beim Eintauchen in die flüssige Luft wurde der Kupfercylinder infolge des Leidenfrostschen Phänomens nur langsam abgekühlt. Wenn der Kupferblock eine Temperatur von ungefähr — 150° angenommen hatte, hörte das Leidenfrostsche Phänomen auf, unter lautem Zischen drang die flüssige Luft direkt an die Wandung des Kupferblocks und die Nadel des Millivoltmeters stellte sich schnell auf die Temperatur der flüssigen Luft ein.

Dann wurde die in dem Reagenzglas befindliche Substanz, in flüssiger Luft suspendiert, in die Bohrung des Kupferblocks gegossen. Hierauf wurde der Kupfercylinder aus der flüssigen Luft herausgenommen und ihm so viel Wärme zugeführt, dass die Temperatur auf — 180° bis — 178° stieg, um die überschüssige flüssige Luft zu verdampfen. Diese Temperatur konnte man längere Zeit ohne Schwierigkeit einhalten, wenn man den Kupferblock höher oder tiefer in den Dampfraum des Dewarschen Gefässes tauchte. Höhere Temperaturen anzuwenden empfahl sich nicht, da dann häufig Siedeverzug eintrat und die Substanz aus der Bohrung herausgeschleudert wurde. Wenn die überschüssige flüssige Luft verdampft war, bildete die Substanz eine breiartige, grün gefärbte Masse, die auf dem Boden der Bohrung des Kupferblocks lag. Alle diese Operationen habe ich bei Tageslicht ausgeführt. Ich habe die Beobachtung E. Müllers, nach der die in flüssiger Luft suspendierte grüne Substanz beim Belichten mit Tageslicht blau werden sollte, während meiner ganzen Arbeit nicht ein einziges Mal bestätigt gefunden.

Bei der Bestimmung der Zersetzungstemperatur war es von grosser Bedeutung, ob der mit der Substanz gefüllte Kupferblock schnell oder langsam erwärmt wurde, und ob viel oder wenig Substanz angewendet wurde. Man erhielt dann für die Zersetzungstemperatur verschiedene Angaben. Wurde viel Substanz genommen und schnell erwärmt, so war von

— 186° bis — 155° noch keine Zersetzung zu bemerken. Sie trat erst ein bei — 150° und dauerte bis 120°; zwischen — 103° und — 104° schmolz das Zersetzungsprodukt, das, wie schon erwähnt, aus N_2O_3 bestand. (Die Schmelzpunkte für N_2O_3 werden verschieden angegeben: Helbig — 111°, E. Müller — 102°, v. Wittorf — 103°).

Bei langsamer Erwärmung begann die Zersetzung schon bei — 172° und dauerte bis — 155°. Der Körper hatte, nachdem die Grünfärbung verschwunden war, eine hellblaue Farbe. Der Schmelzpunkt lag, bei allen Versuchen gleichmässig, zwischen — 103° und — 104°.

Dieses verschiedene Verhalten bei langsamer und schneller Erwärmung hängt zusammen mit der Oberflächenbeschaffenheit der Stickoxydverbindung. Dieselbe ist in Form von grossen Flocken in der flüssigen Luft suspendiert und zeigt, wie z. B. das frisch gefällte Chromhydroxyd im starken Masse die Fähigkeit, auf seiner Oberfläche grosse Mengen der flüssigen Phase, in diesem Falle der flüssigen Luft, zu absorbieren und sie noch weit oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Sauerstoff festzuhalten. Diese Absorptionsfähigkeit kann auch zur Erklärung für das verschiedene Verhalten der grünen Verbindung beim schnellen oder langsamen Erwärmen herangezogen werden.

Wie schon E. Müller dargelegt hat, muss die grüne Verbindung ein schlechter Wärmeleiter sein, was man schon daran erkennt, dass bei ihr ein oberflächliches Schmelzen eintreten kann. Wird der Kupferblock schnell erwärmt, so bleibt die Temperatursteigerung nur auf den äussersten Rand der an dem Kupferblock anliegenden Substanz beschränkt. Im Innern der Substanz herrscht infolge der guten Isolation noch nicht die höhere Temperatur des Kupferblocks. Die flüssige Luft kann also noch bestehen und wird von der Substanz wie von einem Schwamm festgehalten. So ist es möglich, dass bei schneller Erwärmung die Zersetzung sehr spät eintritt und erst bei relativ hoher Temperatur vollendet ist.

Die Zersetzungstemperatur war nach diesem Versuchen nicht einwandsfrei bestimmt. Das verschiedene Verhalten bei langsamer oder schneller Erwärmung war nicht zurückzuführen auf

besondere chemische Eigenschaften der grünen Verbindung, sondern auf unrichtige Untersuchungsmethoden. Um die Zersetzungstemperatur einwandsfrei zu bestimmen, musste vor allem darauf gesehen werden, dass die durch das Absorptionsvermögen der Substanz hervorgerufenen Fehler vermieden wurden.

Um dies zu erreichen, wurde möglichst wenig Substanz zur Untersuchung genommen und in die Bohrung des Kupferblocks gebracht, der auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war. Nachdem die überschüssige Luft verdampft war, wurde die Substanz mit einem kleineren Kupferblock, der in die Bohrung hineinpasste und auch zuvor mit flüssiger Luft gekühlt war, fest an die Wandung des Kupfercylinders gedrückt. Dadurch wurde ein fester thermischer Kontakt hergestellt, so dass die zu untersuchende Substanz dieselbe Temperatur wie der Kupferblock annehmen musste. Da ferner bei dem festen Andrücken die Substanz sich stark ausgebreitet hatte und in dünner Schicht an der Wandung des Kupferblocks anlag, so mussten die der Beobachtung sichtbaren oberen Teilchen der Substanz dieselbe Temperatur haben wie die unteren, an dem Kupferblock direkt anliegenden Teilchen.

Wurde der Kupferblock aus der flüssigen Luft herausgenommen und in den Dampfraum des Dewarschen Gefässes gehalten, so dass ein langsames Erwärmen eintrat, so konnte man sehen, dass die Blaufärbung schon bei viel tieferer Temperatur, als vorhin angegeben, anfing. Die Zersetzung begann schon bei -180^0 und erstreckte sich allmählich bis -175^0. Bei dieser Temperatur war schon vollständige Blaufärbung eingetreten.

Folgerungen.

Dieser Versuch, bei dem alle Fehlerquellen nach Möglichkeit vermieden wurden, kann nun zur Entscheidung über das wahre Verhalten der grünen Stickoxydverbindung herangezogen werden. Die Zersetzung tritt unmittelbar ein, nachdem die anhaftende flüssige Luft verdampft ist. Die grüne Stickoxydverbin-

dung ist also nur beständig, solange flüssige Luft anwesend ist. Dass die Zersetzung nicht unmittelbar beim Siedepunkt von flüssigem Sauerstoff (— 182°) eintritt, sondern sich von — 180° bis — 175° erstreckt, rührt daher, dass die flüssige Luft durch Adsorption festgehalten wird.

Kritik der früheren Arbeiten über die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft.

Nachdem es mir gelungen war, in einwandsfreier Weise die Zersetzungstemperatur der grünen Verbindung zu bestimmen, ist es wohl erlaubt, die früheren Arbeiten, in denen die Substanz dargestellt und analysiert worden ist, einer Kritik zu unterziehen.

Helbig hat, wie er selbst ausführte, nicht das grüne, sondern das blaue Produkt untersucht. Er glaubte, dies tun zu können, da er beide für identisch hielt und als Ursache für den Farbenunterschied die Benetzung durch die flüssige Luft ansah. Die Verbindung sollte also im „nassen" Zustande grün, im „trockenen" aber blau gefärbt sein. Dass in dieser Annahme, für die Helbig den Beweis schuldig geblieben ist, ein grosser Fehler liegt, geht daraus hervor, dass das blaue Zersetzungsprodukt die grüne Farbe nicht wieder annimmt, wenn es mit flüssiger Luft übergossen wird.

Es ist zweifellos, dass mit der Farbenänderung eine chemische Reaktion stattgefunden hat, und dass der blaue Körper ein Zersetzungsprodukt ist, das sich scharf von der grünen Verbindung unterscheidet und sich nicht mehr direkt in diese überführen lässt.

Helbig behauptet ferner, dass er die Verbindung bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht hat. Ich habe schon in der Einleitung darauf hingewiesen, dass bei Helbig die Versuchsanordnung zur Ausführung der Analyse nicht mit völliger Sicherheit die Gewähr gibt, dass wirklich die Temperatur der flüssigen Luft erreicht worden ist, dass man eher annehmen muss, dass die Temperatur weit höher als die der flüssigen Luft gewesen ist.

Die Untersuchungen von Francesconi und Sciacca habe ich auch schon in der Einleitung besprochen. Die grüne

Verbindung, die sie durch Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft hergestellt hatten, wurde so untersucht, dass das blaue Zersetzungsprodukt im flüssigen Zustande zur Analyse benutzt wurde. Es erübrigt sich wohl, darauf hinzuweisen, dass diese Arbeitsweise, bei der die Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von N_2O_3 — 104°, liegt, keinen Anspruch auf Richtigkeit machen kann.

Auch die zuletzt veröffentlichten Arbeiten von Raschig und von E. Müller haben nicht dazu beitragen können, die Natur der grünen Verbindung klar zu legen, da auch ihren Analysenmethoden dieselben Mängel wie bei den anderen Untersuchungen anhaften.

Die Annahme Raschigs, dass die grüne Verbindung ein Stickstoffhexoxyd von der Formel NO_3 sei, ist schon von E. Müller zurückgewiesen worden, indem von ihm ausführlich dargelegt wurde, dass die Ausführung der Analysenmethoden vollständig falsch gewesen ist. Die Einwendungen von E. Müller gegen die Art der Untersuchung von Raschig sind vollständig gerechtfertigt. Bezüglich der Einzelheiten muss ich auf die Original-Abhandlung von E. Müller verweisen.

E. Müller hat die Stickoxydverbindung bei — 118°, — 140°, und — 157° untersucht. Da ich festgestellt habe, dass die Zersetzung schon bei — 175° vollständig eingetreten ist, so sind auch jene, mit grosser Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen, nicht richtig. E. Müller gibt auch zu, dass es nicht unmöglich sei, dass die grüne Verbindung erst bei noch tieferen Temperaturen als die von ihm gewählten beständig ist.

Wie in diesem Abschnitt ausgeführt worden ist, wurde bei den Analysenmethoden der früheren Untersuchungen nicht berücksichtigt, dass die grüne Verbindung sich schon bei — 175° zersetzt hat. Es ergibt sich daher die Tatsache, dass die früheren Arbeiten von Helbig, Francesconi und Sclacca, von Raschig und von E. Müller nicht herangezogen werden dürfen zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft verläuft.

Aufnahme von Schmelzpunktkurven der „Grünen Stickoxydverbindung".

Dem Beispiele von E. Müller folgend, versuchte ich, Schmelzkurven von der grünen Verbindung aufzunehmen, um aus dem Verlauf derselben, an einem etwaigen Auftreten von Haltepunkten, Schlüsse auf die Individualität der grünen Verbindung ziehen zu können, ob insbesondere der Farbenwechsel von grün nach blau ein Kennzeichen für einen Umsetzungspunkt der grünen Substanz sein könnte.

E. Müller hat die Messungen zur Schmelzkurve von — 157° ab angestellt. Ich versuchte nun, von — 186° ab den Verlauf der Erwärmung zu beobachten, um zu sehen, ob in dem noch nicht untersuchten Temperaturbereich von — 186° bis — 157° besondere Merkmale auftraten.

Bei der Aufnahme der Schmelzkurven wurde wieder der Kupferblock benutzt, in dessen Bohrung sich die Substanz befand. Um zu erreichen, dass die Erwärmung gleichmässig und möglichst langsam vor sich ging, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Der Kupferblock stand in einem ausgebohrten Holzblock auf keilförmigen, auf dem Boden desselben angebrachten, Korkstückchen. Der Holzblock wurde durch einen Korkdeckel verschlossen, durch welchen nur die Drähte der Thermoelemente hindurchgingen, und wurde in ein passendes, enganschliessendes Dewargefäss gestellt. Vor jedem Versuch wurde der Holzblock, der zur Kälteisolation dienen sollte, mit flüssiger Luft gefüllt. Wenn derselbe vollständig durchgekühlt war, was man daran erkennen konnte, dass die flüssige Luft dann anfing, durch die Poren des Holzes durchzulaufen, wurde die flüssige Luft ausgegossen und der Holzblock in das Dewargefäss gestellt, das zuvor auch auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war. Nun wurde der mit der Substanz gefüllte Kupfercylinder in den Holzblock gestellt und der Gang der Erwärmung, die an dem Millivolmeter abgelesen wurde, von der Temperatur der flüssigen Luft an beobachtet.

Als Vorversuch wurde erst der Verlauf der Erwärmungskurven festgestellt, wenn die Bohrung des Kupferblocks einmal nur mit flüssiger Luft und dann mit in flüssiger Luft aufgeschlämmtem Sägemehl gefüllt war. Die so erhaltenen Erwärmungskurven zeigten, nachdem bei -182^0 die flüssige Luft verdampft war, einen vollkommen regelmässigen Verlauf.

Die Bohrung des Kupfercylinders wurde nun mit der in der flüssigen Luft suspendierten grünen Stichoxydverbindung gefüllt und die überschüssige flüssige Luft durch Erwärmen des Kupferblocks auf -180^0 entfernt. Hierauf wurde wieder frische Substanz nachgefüllt, die anhaftende Luft verdampft und dies so oft wiederholt, bis die Bohrung des Kupferblocks vollständig mit der grünen, breiartigen Substanz angefüllt war. Dann wurde ein kleiner, mit flüssiger Luft abgekühlter Kupferblock in die Bohrung gesteckt, um die Substanz überall fest mit der Wandung des Kupfercylinders in Berührung zu bringen. Hierauf wurde der Apparat in den Holzblock gestellt.

Die Temperatur blieb, solange noch flüssige Luft von der Substanz zurückgehalten wurde, konstant und stieg dann allmählich, so dass die Erwärmung in 10 Secunden nicht über ein halbes Grad steigen konnte. Die Ausschläge am Millivoltmeter konnten bei Anwendung einer Lupe mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}^0$ sicher festgestellt werden.

Es wurden mehreremals Schmelzkurven von der Substanz aufgenommen. Es zeigte sich bei allen derselbe regelmässige Verlauf, das Auftreten von Haltepunkten konnte niemals beobachtet werden. Es war kein Unterschied zu bemerken gegenüber den Erwärmungskurven, die mit dem mit flüssiger Luft oder mit Sägemehl gefüllten Kupferblock aufgenommen worden waren. Die Beobachtungen wurden bis -110^0 ausgedehnt. Der Schmelzpunkt des Zersetzungsproduktes des blauen N_2O_3 lag wieder zwischen -103^0 und -104^0.

Bei diesen Versuchen war es nicht ausgeschlossen, dass die Masse des Kupferblocks, der 50,5 gr wog und zur Erhöhung der Temperatur um 1^0 einer Wärmemenge von $50{,}5 \times 0{,}093 = 4{,}7$ cal. bedurfte, zu gross war und dass die etwa auftretende Schmelz- oder Umwandlungswärme nicht ausreichte, um auf den Temperaturgang in messbarer Weise von Einfluss zu sein. Es

wurde daher bei den nächsten Versuchen ein Kupfercylinder benutzt, der nur 10 gr wog und zur Erwärmung um $\frac{1}{2}^0$ eine Wärmezufuhr von nur 0,47 cal. brauchte.

Auch die hiermit angestellten Versuche ergaben bezüglich des Verlaufs der Schmelzkurven das gleiche Resultat: in dem Temperaturbereich von -182^0 bis -110^0 zeigte die grüne Stickoxydverbindung bei der Zersetzung einen vollkommen regelmässigen Verlauf. Es war nicht gelungen, einen bestimmten Haltepunkt oberhalb von -182^0 festzustellen.

Folgerung.

Es ergeben sich wiederum einige Anwendungen für die Analyse der grünen Verbindung. Da der Verlauf der Schmelzkurven, die mit mehreren Substanzproben und unter wechselnden Versuchsbedingungen angestellt wurden, vollkommen gleichförmig war, so ist die von E. Müller eingeschlagene Analysenmethode nicht richtig. E. Müller hat die Substanz bei -118^0 und -140^0 untersucht. An diesen Temperaturpunkten zeigt die Schmelzkurve einen in keiner Weise charakteristischen Verlauf. Die Wahl dieser Temperatur ist daher vollkommen willkürlich und lässt sich nicht mit dem Verhalten der grünen Verbindung rechtfertigen.

Die Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssigem Ozon.

In den früheren Arbeiten von Helbig und den anderen ist behauptet worden, dass gasförmiges Stickoxyd und flüssige Luft so aufeinander einwirken, dass als Reaktionsprodukt N_2O_3 entsteht, nach Raschig sogar NO_3. Wenn dies stimmt, so müsste man annehmen, dass der Sauerstoff auch in flüssigem Zustand eine oxydierende Wirkung ausübt und bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit sich ebenso verhält, wie der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Aus dieser Annahme müsste man die weitere Folgerung ziehen, dass Substanzen, die im gasförmigen Zustand ein stärkeres Oxydationsvermögen besitzen als Sauerstoff, auch im flüssigen Zustand eine grössere Oxydationsfähigkeit zeigen würden als flüssiger Sauerstoff.

Eine Substanz, die stärker oxydierend wirkt als Sauerstoff ist das Ozon, was sich unter anderem darin äussert, dass Stickoxyd zu farblosem N_2O_5 oxydiert wird, während die Einwirkung von Sauerstoff zur Bildung von braungefärbtem NO_2, einer niedrigeren Oxydationsstufe, führt.

Da also gasförmiges Ozon mit Stichoxyd anders reagiert als Sauerstoff, so sollte man annehmen, wenn die Behauptung von Helbig und den anderen richtig wäre, dass auch das flüssige Ozon mit Stickoxyd in einer anderen Weise reagiert als flüssiger Sauerstoff und infolge seines höheren Oxydationspotentials die Entstehung eines Körpers begünstigt, der in der Zusammensetzung und vielleicht auch im Aussehen anders beschaffen ist, als der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft erhaltene grüne Körper.

Nach diesen Gesichtspunkten habe ich die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssiges Ozon untersucht.

Wie ich schon in der Einleitung berichtet habe, hatte schon Helbig in seiner ersten Arbeit beobachtet, dass die grüne Stickoxydverbindung sich bisweilen explosionsartig und unter Auf-

leuchten zersetzte. Er gab als Ursache für diese Erscheinung die gleichzeitige Anwesenheit von Ozon an, das sich neben dem Stickoxyd in der Hochspannungsflamme gebildet und in der flüssigen Luft gelöst hatte. Wenn die Entstehung von Ozon verhindert wurde, so war der grünen Verbindung der explosible Charakter genommen.

Während aber für Helbig das Auftreten von Ozon bei seinen Beobachtungen unerwünscht war und von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhing, habe ich bei meinen Versuchen mit Absicht konzentrierte Ozonlösungen hergestellt zu dem besonderen Zweck, damit die Einwirkung auf Stickoxyd zu beobachten.

Die flüssige Ozonsauerstofflösung befand sich in einem Reagenzglas und wurde aussen mit flüssiger Luft gekühlt. Wurde in das flüssige Ozon Stickoxyd eingeleitet, so fielen wieder dieselben grünen Flocken aus, die in ihrem Aussehen sich nicht unterschieden von dem Körper, der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft entsteht. Die dunkelblaue Farbe des Ozons blieb unverändert bestehen und verdeckte die Farbe der grünen Verbindung. Es war also ein Zeichen dafür, dass das Ozon für die Reaktion nicht verbraucht wurde, sondern unverändert bestehen blieb.

Wurde der in dem flüssigen Ozon erhaltene grüne Niederschlag in eine Porzellanschale gegossen, so konnte man folgendes beobachten: Es bildete sich zuerst das Leidenfrostsche Phänomen aus. Nachdem der überschüssige Sauerstoff verdampft war, breitete sich die Substanz in Form einer flachen, zusammenhängenden Masse aus, in der noch flüssiger Sauerstoff und flüssiges Ozon durch Adsorption festgehalten wurden. Solange diese noch nicht verdampft waren, war die Substanz beständig, die grüne Farbe blieb bestehen. Allmählich fing aber vom Rande an, wo der Sauerstoff zuerst anfing fortzusieden, nach dem Innern weiter fortschreitend, die Zersetzung an. Hierbei traten besondere, charakteristische Erscheinungen auf. Während die Zersetzung der grünen Stickoxyd-Sauerstoffverbindung ganz regelmässig verlief, indem sich blaues N_2O_3 bildete, trat bei der Stickoxyd-Ozonverbindung jedesmal, wenn die grüne Farbe nach blau umschlug, eine Explosion mit deutlicher Feuererscheinung auf. Diese Feuererscheinung konnte ich sehr gut beobachten, als ich ein sehr konzentriertes Ozon,

das durch mehrmalige, fraktionierte Destillation hergestellt war, benutzte. Die grüne Substanz, die damit hergestellt war, wurde wieder auf eine Porzellanschale gegossen und breitete sich wie ein flacher kreisförmiger Kuchen aus. Die Zersetzung fing am Rande an, dabei bildete sich, sehr schön sichtbar, die Flammenerscheinung aus, die, rings an der Pherpherie der kreisförmigen Masse herumlaufend, immer an den Stellen auftrat, an denen der Farbenumschlag von grün nach blau begonnen hatte. Darin aber zeigte sich wieder eine Aehnlichkeit mit der Stickoxyd-Sauerstoffverbindung, als nach der explosionsartigen Zersetzung wieder das blaue N_2O_3 hinterblieb.

Bei einer Substanzprobe wurde festgestellt, ob die mit der Feuererscheinung verbundene Zersetzung bei einer bestimmten Temperatur auftrat.

Die Stickoxyd-Ozonverbindung wurde in die Bohrung des Kupferblocks gebracht und der überschüssige Sauerstoff bei — 180° verdampft, so dass die Substanz auf dem Boden der Bohrung als breiartige Masse zurückblieb. Wenn der Kupferblock langsam erwärmt wurde, so verdampfte mit dem durch Adsorption festgehaltenen Sauerstoff zum Teil auch das beigemengte Ozon. Dasselbe schlug sich dann an der Wandung des Kupferblocks in Form von feinen, tiefblauen Tröpfchen nieder. Die Feuererscheinung beobachtete ich bei — 168°, — 163°, — 158° und — 155°.

Die Entflammung war also nicht gebunden an eine bestimmte Temperatur, sondern trat nacheinander bei steigender Erwärmung immer an denjenigen Stellen auf, an welchen die Temperatur soweit gestiegen war, dass der anhaftende Sauerstoff verdampfen konnte und damit die grüne Farbe der Substanz anfing in Blau überzugehen. Der Schmelzpunkt des blauen Zersetzungsproduktes lag, wie bei der Stickoxyd-Sauerstoffverbindung stets bei — 104° und — 103°.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass man die Feuererscheinung bei der grünen Stickoxyd-Ozonverbindung nur erhielt, wenn die Ozonlösung in konzentrierter Form angewendet worden war. In verdünnten Ozonlösungen blieb sie aus.

Zum Schluss sollen kurz die Hauptmerkmale, die für die Reaktion zwischen gasförmigem Stickoxyd und flüssigem Ozon charakteristisch sind, hervorgehoben werden.

Wird Stickoxyd in eine flüssige Ozon-Sauerstofflösung geleitet, so fällt dabei ein grüner flockiger Körper aus, von demselben Aussehen, wie derjenige, den man auch mit flüssiger Luft erhält. Die blaue Farbe des Ozons bleibt bei der Reaktion bestehen.

Diese Tatsache zeigt, dass das Ozon bei der Reaktion mit Stickoxyd nicht verbraucht wird, sondern unverändert in der Sauerstofflösung zurückbleibt. Dies wiederum gibt einen Hinweis für das Verhalten des Stickoxyds gegenüber flüssigem Ozon sowie flüssigem Sauerstoff.

Nach den früheren Arbeiten sollte Stickoxyd durch flüssigen Sauerstoff zu N_2O_3 oxydiert werden. Wenn dies stimmt und die Einwirkung des flüssigen Sauerstoffs einem Oxydationsvorgange entspräche, dann müsste dieses in höherem Masse bei dem Ozon der Fall sein.

Da dies aber nicht zutrifft, das flüssige Ozon bei der Einwirkung auf Stickoxyd gar nicht beteiligt ist, so kann man den Schluss ziehen, dass der weniger reaktionsfähige Sauerstoff auch nicht oxydierend auf das Stickoxyd einwirkt, und dass wohl beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft andere Vorgänge stattfinden.

Bei der Stickoxyd-Ozonverbindung findet, wenn der anhaftende Sauerstoff verdampft und damit die durch die Farbenumwandlung sichtbare Zersetzung beginnt, zum Unterschied gegen die Stickoxyd-Sauerstoffverbindung eine Explosion mit deutlich erkennbarer Feuererscheinung statt. Das Zersetzungsprodukt ist auch wieder blaues N_2O_3.

Den Verlauf bei der Zersetzung der Stickoxyd-Ozonverbindung hat man sich folgendermassen vorzustellen: Wenn die Verbindung sich zersetzt, so verdampft zuerst der anhaftende Sauerstoff, das Ozon dagegen bleibt zum grössten Teil zurück, da es erst 63^0 höher siedet, und wird von der Substanz aufgesogen. Wenn der Sauerstoff verdampft und das Zersetzungsprodukt der ursprünglich grünen Verbindung zurückgeblieben ist, so muss man annehmen, dass jetzt eine zweite Reaktion zwischen dem Zersetzungsprodukt und dem beigemengten Ozon eintritt. Diese Reaktion ist es, welche die Explosion bei der Zersetzung der Stickoxyd-Ozonverbindung hervorruft und zur Bildung von N_2O_3 führt.

Die Substanz, die beim Einleiten von Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff oder in flüssiges Ozon entsteht, ist in beiden Fällen identisch. Wenn die Stickoxyd-Ozonverbindung bei der Zersetzung ein anderes Verhalten zeigt, so ist dies darauf zurückzuführen, dass das beigemengte Ozon auf das Zersetzungsprodukt anders und zwar heftiger als Sauerstoff einwirkt und die explosionsartige Zersetzung hervorruft. Die grüne Verbindung geht beim Verdampfen des anhaftenden Sauerstoffs in ein primäres Zersetzungsprodukt über. Dieses geht bei der Stickoxyd-Sauerstoffverbindung allmählich und ruhig, bei der Stickoxyd-Ozonverbindung aber unter Explosion in blaues N_2O_3 über. Das blaue N_2O_3, das man immer bei der Zersetzung beobachtet hat, wäre demnach schon ein secundäres Zersetzungsprodukt.

Nach den bisherigen Versuchen darf als sicher festgestellt werden, dass die grüne Stickoxydverbindung kein Stickstofftrioxyd oder Stickstoffhexoxyd ist da wir gesehen haben, dass das flüssige Ozon und der flüssige Sauerstoff eine chemische Wirkung im Sinne einer Oxydation auf das gasförmige Stickoxyd nicht auszuüben vermögen.

Es bleibt jetzt nach dieser negativen Feststellung übrig, zu untersuchen, wie die Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft verläuft.

Eine Hypothese über die Vorgänge bei der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft.

Die im vorigen Abschnitt ausgeführten Versuche über die Reaktionsfähigkeit von flüssigem Ozon auf gasförmiges Stickoxyd hatten die Vermutung nahe gelegt, dass bei diesem Vorgang eine chemische Wirkung des Ozons nicht anzunehmen war, desgleichen auch nicht, wenn statt Ozon flüssiger Sauerstoff zur Verwendung gelangte.

Um das Verhalten des Stickoxyds richtig zu verstehen, muss man beachten, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft die Eigenschaften der meisten Stoffe verändert sind. Alle organischen und auch mit wenigen Ausnahmen die anorganischen Verbindungen sind bei jener Temperatur erstarrt, und neben physikalischen Veränderungen treten auch eigentümliche Erscheinungen hinsichtlich der chemischen Reaktionsfähigkeit auf. Auf diesem Gebiete sind viele interessante Beobachtungen mitgeteilt worden, aus denen hervorgeht, dass die Geschwindigkeit, mit der ein chemisches System dem Gleichgewichtszustand zustrebt, mit sinkender Temperatur dauernd abnimmt.

Bei -200^0 sind die Moleküle bezüglich ihrer chemischen Wirkung dem Zustande nahe, den man als den Tod der Materie bezeichnet hat. Bei jener Temperatur wirken Phosphor und flüssiger Sauerstoff nicht aufeinander. Flüssiges Ozon bleibt ohne Einwirkung auf blankes Silberblech.[1]) Wie Pictet[2]) zeigte, reagierte Natrium schon bei -80^0 nicht mehr mit 15 prozentiger, in Alkohol gelöster, Salzsäure.

Diese Versuche wiesen deutlich darauf hin, dass man bei solchen Systemen, die bei Zimmertemperatur momentan aufeinander einwirken, unterscheiden muss zwischen ihrer Reaktionsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und bei der der flüssigen Luft.

---

[1]) H. Erdmann: Ber. 37. 4741.
[2]) Ch. C. 1893. I. 458.

Es soll im folgenden auf diesen Punkt näher eingegangen und untersucht werden, wie weit die schon bei vielen anderen chemischen Vorgängen konstatierte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zutrifft für den von uns zu untersuchenden Fall.

Stickoxyd und Sauerstoff, beide im gasförmigen Zustand, wirken bei Zimmertemperatur momentan aufeinander ein. In unserem Falle aber ist die eine Komponente, der Sauerstoff, im flüssigen Zustande vorhanden. Da nun bei der Temperatur der flüssigen Luft die chemische Reaktionsfähigkeit allgemein fast gleich 0 ist, so müssen es in der Hauptsache physikalische Wirkungen sein, die bei der Einwirkung auf das Stickoxyd von Einfluss sind.

Dass man berechtigt sein kann, auch physikalische Wirkungen bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und flüssiger Luft anzunehmen, geht schon daraus hervor, dass Stickoxyd bei der Temperatur der flüssigen Luft in den festen und flüssigen Zustand übergeführt werden kann (Siedepunkt von Stickoxyd bei — 150° und Schmelzpunkt bei — 160°).

Den Verlauf der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft kann man sich in mehrere Vorgänge zerlegt denken, die nacheinander stattfinden, aber bei der Schnelligkeit der Aufeinanderfolge zeitlich fast zusammenfallen, so dass sie zu kurz sind, um beobachtet zu werden.

Man kann sich vorstellen, dass eine Gasblase von Stickoxyd eine kurze Zeit in flüssiger Luft schwebend erhalten bleibt. Dann bildet sich ebenso wie bei einem festen oder flüssigen Körper das Leidenfrostsche Phänomen aus. Die Folge davon ist, dass rings um das Stickoxyd sich ein Dampfraum von Stickstoff und Sauerstoff bildet, die von der verdampfenden flüssigen Luft herrühren. Man wird in dieser ersten Phase der Einwirkung anzunehmen haben, dass das Stickoxyd mit dem Sauerstoff reagiert und N_2O_3 oder NO_2 bildet.

Die Wirkung des Leidenfrostschen Phänomens kann aber nur von kurzer Dauer sein, da die Masse und die Wärmecapacität der Stickoxydgasblase sehr gering ist. Es tritt daher die Abkühlung durch die flüssige Luft ein. Wir haben dann als zweite Phase folgendes Bild: im Innern ist die Stickoxydgasblase, umgeben von einem Mantel aus festem NO_2 und N_2O_3, und aussen die flüssige Luft.

Als dritte Phase muss man annehmen, dass nun die flüssige Luft auf das gasförmige, von festem N_2O_3 und NO_2 umschlossene Stickoxyd einwirkt und es zuerst in den flüssigen und dann sofort in den festen Zustand überführt. Nachdem diese Vorgänge stattgefunden haben, und die Einwirkung beendet ist, hat man als Reaktionsprodukt ein Gemisch von festem NO, NO_2 und N_2O_3 vor sich, die als Flocken in der flüssigen Luft herumschwimmen.

Es kam nun darauf an, diese Hypothese über den Verlauf der Reaktion von Stickoxyd auf flüssige Luft auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dies konnte in der Weise gemacht werden, dass man die Vorgänge, die bei jeder einzelnen Phase angenommen wurden, praktisch zu demonstrieren versuchte.

Die Aufgabe lief darauf hinaus, folgendes festzustellen: Wie verhält sich flüssiges und festes Stickoxyd gegenüber flüssiger Luft, wird bei dieser Reaktion das Stickoxyd auch zu N_2O_3 oxydiert oder bleibt es unverändert?

Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssiger Luft.

Ein Reagenzglas mit Gummistopfen und Einleitungsrohr war angeschlossen an einen Dreiwegehahn. Das eine Zuleitungsrohr desselben war mit einem Kippschen Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung, durch das andere konnte Stickoxyd eingeleitet werden. Nachdem die Luft aus dem Reagenzglas vollständig verdrängt war, wurde das Stickoxyd durch Eintauchen in flüssige Luft zum Erstarren gebracht, wobei es sich als weisse, kristallinische, mit grünen und blauen Streifen durchsetzte Masse abschied. War eine genügende Menge kondensiert, dann wurde die Bohrung des Dreiwegehahns mit dem Wasserstoffapparat verbunden, und solange Wasserstoff eingeleitet, bis die Druckdifferenz vollständig ausgeglichen war. Dann wurde, indem die Verbindung mit dem Wasserstoffapparat dauernd bestehen blieb, der Gummistopfen, durch den das Einleitungsrohr hindurchging, allmählich von dem Reagenzglas gelockert und abgenommen, der Zutritt von Luft aber durch einen lebhaften Wasserstoffstrom abgehalten. Dann wurde in das Reagenzglas auf das feste Stickoxyd flüssige Luft gegossen. Es zeigte sich hierbei, was auch schon E. Müller beobachtet hatte, dass die weisse Farbe des Stickoxyds hierbei unverändert bestehen blieb. Dies ist ein Beweis, dass die flüssige Luft mit dem festen Stickoxyd nicht zu reagieren vermag. Die erste Frage, wird festes Stickoxyd durch flüssige Luft zu N_2O_3 oxydiert, ist demnach zu verneinen.

An dieser Stelle soll auch ein höchst eigenartiges Verhalten des festen Stickoxyds bei Gegenwart von flüssiger Luft erwähnt werden, eine Reaktion, die bei keinem der früheren Verfasser angeführt worden ist.

Bei Wiederholung des obigen Versuches berührte ich das feste Stickoxyd, während es von der flüssigen Luft benetzt war, mit einem rundgeschmolzenen Glasstab, der auch auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war, und drückte durch

Reiben das Stickoxyd an die Wand des Reagenzglases an. Das Reagenzglas stand in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewargefäss. Zuerst wurde ein lebhaftes Knacken hörbar, dann aber trat bei festerem Reiben eine äusserst heftige Explosion ein. Die Folge davon war, dass das Reagenzglas und das Dewarsche Gefäss, in dem es stand, vollständig zertrümmert und in lauter kleine Glasstücke zerrissen wurden.

Ich habe diese Reaktion noch einmal mit geringeren Substanzmengen wiederholt und das feste Stickoxyd weniger stark mit dem Glasstab gerieben. Dabei blieb zwar die Explosion aus, es trat aber auch wieder eine stürmische Reaktion ein, bei der dichte rotgefärbte Dämpfe, die von dem Stickoxyd herrührten, aus dem Reagenzglas entwichen.

Ich habe dann den Versuch noch einmal mit dem festen Stickoxyd ausgeführt, ohne das flüssige Luft zugegen war, indem ich das Stickoxyd, aussen gekühlt mit flüssiger Luft, mit einem scharfkantigen Glasrohr rieb. Das Stickoxyd verhielt sich aber vollkommen ruhig, es trat nicht die geringste Reaktion ein. Es ist damit erwiesen, dass bei der explosionsartigen Zersetzung die Anwesenheit der flüssigen Luft eine Rolle spielt. Dieses Verhalten der Stickoxyds ist im höchsten Masse befremdend und schwer zu erklären.

Die Reaktion zwischen flüssigem Stickoxyd und flüssiger Luft.

Nachdem bei dem vorigen Versuch gezeigt worden war, dass flüssige Luft gegenüber festem Stickoxyd sich indifferent verhält und eine oxydierende Wirkung nicht auszuüben vermag, ein Resultat, das sich auch mit früheren Beobachtungen von E. Müller deckt, blieb noch übrig zu untersuchen, ob Stickoxyd und Sauerstoff, beide in flüssigem Zustand miteinander eine Verbindung eingehen können.

Es liegt hierüber eine Untersuchung von Francesconi und Sciacca vor, über die schon in der Einleitung berichtet worden ist und als deren Resultat angegeben wurde, dass flüssiges Stickoxyd und flüssige Luft unter Bildung von N_2O_3 miteinander reagieren. Da aber die Analysenmethoden der Verfasser nicht einwandsfrei waren, worauf ich schon einmal hingewiesen habe, so glaubte ich, diese Versuche noch einmal wiederholen und einer Prüfung unterziehen zu können.

Zur Ausführung der Reaktion benutzte ich folgenden Apparat, der es ermöglichte, das flüssige Stickoxyd unmittelbar in die flüssige Luft zu giessen.

Ein Reagenzglas aus nicht zu dünnem Glase war unten zu einer offenen Spitze ausgezogen, in welche das zugeschmolzene,

unten etwas erweiterte Ende des Glasrohres b eingeschliffen war, so dass die Oeffnung des Reagenzglases fest verschlossen werden konnte. An den Stellen c waren in das Glasrohr zwei Löcher einblasen, an welchen das eingeleitete Gas austreten konnte. Die Stelle darunter war zusammengeschmolzen, damit das Gas nicht in den unteren Teil des Glasrohres gelangen konnte.

Das Reagenzglas wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den das Glasrohr hindurchging. Durch diese Anordnung war erreicht, dass das Glasrohr als Einleitungsrohr diente und ferner dazu, die untere Oeffnung des Reagenzglases zu verschliessen.

Durch das Glasrohr b wurde Stickoxyd eingeleitet, das durch die Löcher c in das Reagenzglas gelangte. Nachdem die Luft wieder vollständig verdrängt war, was an der Farblosigkeit des Gases erkannt werden konnte, wurde das untere Ende des Reagenzglases in flüssige Luft getaucht und das Stickoxyd zum Erstarren gebracht. Hierauf wurde das Stickoxyd wieder verflüssigt, indem das Kondensationsgefäss aus der flüssigen Luft gehoben wurde. Die Verbindung mit dem Kippschen Apparat, in dem das Stickoxyd entwickelt wurde, blieb dabei bestehen, so dass das flüssige Stückoxyd unter dem Druck der Flüssigkeitssäule im Kippschen Apparat stand. Die untere Spitze des Reagenzglases müsste während der Verflüssigung in der flüssigen Luft stecken bleiben, da sich sonst an dem Schliff Feuchtigkeit niederschlug und zu Eis erstarrte. Die Folge davon war dann jedesmal, dass die Schliffstelle festgefroren war und sich nicht bewegen liess.

Im flüssigen Zustand hatte das Stickoxyd wieder die hellgrüne Farbe. Durch Drehen des Reagenzglases wurde der Schliff zuerst gelockert und das Reagenzglas dadurch, dass es nach unten gezogen wurde, von dem Schliff gelöst. Dadurch wurde das untere Ende des Reagenzglases geöffnet, und das unter Druck stehende, flüssige Stickoxyd konnte in die flüssige Luft fliessen. Während dieser Manipulationen hielt der Gummistopfen, durch den das obere Ende des Reagenzglases verschlossen war, vollkommen dicht, so dass kein Stickoxyd entweichen und auch keine Luft eintreten konnte.

Das flüssige Stickoxyd erstarrte in der flüssigen Luft in Gestalt von harten, amorphen, unregelmässig geformten Stücken, die dieselbe grüne Farbe hatten, wie vorher das flüssige Stickoxyd. Das Bestehenbleiben der Farbe war schon ein Zeichen dafür, dass das flüssige Stickoxyd nicht verändert worden war, eine Bildung von N_2O_3, wie Francesconi und Sciacca behaupten, nicht stattgefunden hatte, da sonst das Reaktionsprodukt die typische blaue Farbe des N_2O_3 haben musste.

Mit einer Pincette wurde ein Stück von der festen Substanz aus der flüssigen Luft herausgenommen und auf ein Stück Filtrierpapier gelegt. Man konnte beobachten, das zuerst die anhaftende flüssige Luft verdampfte. Dann entwickelten sich dichte braune Dämpfe, hierauf trat bei dem Rest der Substanz eine Umwandlung in dunkelblau gefärbtes N_2O_3 ein.

Dieses Verhalten ist so zu erklären, dass der grüne, feste Körper, der beim Eingiessen von flüssigem Stickoxyd in flüssige Luft sich gebildet hatte, nichts weiter ist, als festes Stickoxyd. Die braunen Dämpfe, die nach dem Verdampfen der flüssigen Luft beobachtet wurden, rühren von dem Stickoxyd her, da dasselbe sofort beim Verdampfen mit dem Sauerstoff der Luft zusammentrifft und zu braungefärbtem NO_2 verändert wird.

Sicherer konnte ich den Beweis liefern, indem ich die Temperatur, bei welcher die Entwicklung der braunen Dämpfe sich bemerkbar machte, genau feststellte.

Der Kupferblock, der zum Messen der Temperatur diente, wurde in flüssiger Luft gekühlt und dann ein Stück von der festen grünen Masse hineingetan.

Solange der Kupferblock noch die Temperatur der flüssigen Luft hatte, war die Substanz beständig. Beim Erwärmen fing bei -178^0 die anhaftende flüssige Luft an zu verdampfen. Gleichzeitig konnte man eine schwache Blaufärbung beobachten, die jedoch bald aufhörte. Bei -165^0 fiel die feste Masse auseinander, bei -158^0 begann eine schwache Dampfentwicklung, die sich bis -154^0 ausserordentlich verstärkte. Für Stickoxyd werden als Siedepunkte $-150{,}2^0$ und $-153{,}6^0$, als Schmelzpunkte $-160{,}6^0$ und -164^0 angegeben. Da diese Temperaturen im wesentlichen übereinstimmen mit den von mir beobachteten,

so darf wohl damit als bewiesen gelten, dass der grüne feste Körper, der beim Eingiessen von flüssigem Stickoxyd in flüssige Luft erhalten wurde, unverändertes Stickoxyd gewesen ist.

Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass das flüssige Stickoxyd nicht einer chemischen Einwirkung der flüssigen Luft, im Sinne der Bildung von höheren Stickoxyden unterliegt, sondern nur physikalisch eine Umwandlung erleidet, indem es aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht.

Bemerkenswert dabei ist, dass das Stickoxyd, wenn es im flüssigen Zustand plötzlich in flüssige Luft gegossen wird, nicht in Form einer farblosen, kristallinischen Masse, wie sie beim Kondensieren von gasförmigem Stickoxyd beobachtet wird, sondern in grünen, amorphen Stücken erstarrt.

Um noch einmal auf die zu Beginn dieses Abschnitts aufgestellten Fragen zurückzukommen, so können dieselben kurz in der Weise beantwortet werden, dass flüssiges oder festes Stickoxyd durch flüssige Luft nicht zu N_2O_3 oxydiert werden.

Reaktion zwischen festem Stickoxyd und gasförmigem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen.

In den vorigen Kapiteln war an mehreren Versuchen gezeigt worden, dass flüssiges Ozon und flüssiger Sauerstoff hinsichtlich ihrer chemischen Wirkung gegenüber oxydablen Substanzen sich indifferent verhalten. Ferner war dargelegt worden, dass festes und flüssiges Stickoxyd durch flüssige Luft nicht zu N_2O_3 oxydiert werden, sondern chemisch unverändert bestehen bleiben.

Diese Versuche gestatten einige Rückschlüsse zu ziehen auf den Verlauf der Einwirkung von gasförmigem Stickoxyd auf flüssige Luft. Die Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, dass bei dieser Reaktion in der Hauptsache physikalische Wirkungen von Einfluss sind, indem das gasförmige Stickoxyd in den flüssigen und dann in den festen Zustand übergeführt wird. Die grünen Flocken, die beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft ausfallen, wären demnach nichts anderes als erstarrtes Stickoxyd.

Es galt nun für diese Annahme weitere Beweise zu bringen, und zwar sollten diese in der Richtung unternommen werden, dass das Verhalten von festem Stickoxyd gegenüber gasförmigem Sauerstoff einer Untersuchung unterzogen wurde. Der Grund, warum gerade dieses Reaktionsschema gewählt wurde, soll später noch auseinander gesetzt werden.

Ich habe die Einwirkung von Sauerstoff auf gasförmiges Stickoxyd einmal bei der Temperatur der flüssigen Luft, und dann bei einer etwas höheren Temperatur, bei ungefähr — 180° bis — 175°, vor sich gehen lassen.

Ein Reagenzglas war durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein Einleitungsrohr hindurch ging, dieses war an einen Dreiwegehahn angeschlossen, bei dem durch die eine Bohrung Sauerstoff, durch die andere Stickoxyd gelangen konnte. Das Reagenzglas wurde, nachdem die Luft wieder vollständig verdrängt war, mit Stickoxyd gefüllt. Dann wurde der Drei-

wegehahn geschlossen und das Reagenzglas in die flüssige Luft getaucht. Das in demselben enthaltene Stickoxyd schlug sich dann an der Wand des Reagenzglases in einer dünnen weissen Schicht nieder. — Bei diesem Versuche muss darauf gesehen werden, dass alle Teile des Apparates dicht schliessen, da sonst infolge der bei der Kondensation eintretenden Druckverminderung Luft einströmt und natürlich zu Fehlern bei der Beobachtung Anlass gibt. — Wurde nun, während das Reagenzglas dauernd in flüssiger Luft gekühlt wurde, gasförmiger Sauerstoff eingeleitet, so trat keine Veränderung ein, das feste Stickoxyd behielt die weisse Farbe vollkommen. Der Sauerstoff fing dann bald an, sich zu verdichten, blieb aber auch im flüssigen Zustand ohne Einwirkung auf das Stickoxyd.

Eine sichtbare Veränderung des festen Stickoxyds durch gasförmigen Sauerstoff war aber zu bemerken, wenn die Temperatur, bei der die Einwirkung erfolgte, ein wenig höher war, als die der flüssigen Luft.

Um diese Versuchsbedingung zu verificieren, wurde wieder Stickoxyd verdichtet und zwar in grösserer Menge, so dass das untere Ende des Reagenzglases bis ungefähr zu einem Centimeter damit angefüllt war. Dann wurde das Reagenzglas ein kurzes Stück aus der flüssigen Luft gehoben, so dass ein Teil des festen Stickoxyds von dem untersten Dampfraum des Dewarschen Gefässes umgeben war, der grössere Teil jedoch in die flüssige Luft tauchte. Auf diese Weise war erreicht, dass die Temperatur derjenigen Stickoxydteilchen, die nicht von der flüssigen Luft gekühlt waren, ein wenig höher war, als die der flüssigen Luft, aber doch nicht hinreichend, um das Stickoxyd zum Schmelzen zu bringen.

Liess man jetzt auf das feste Stickoxyd, das nicht von der flüssigen Luft gekühlt wurde, gasförmigen Sauerstoff einwirken, so veränderte es deutlich seine Farbe, indem ein Umschlag von weiss nach blau eintrat. Diese blaue Farbe war jedoch nur an der Oberfläche zu bemerken.

Dies lässt sich so erklären, dass das blaue N_2O_3, welches sich an der Oberfläche gebildet hatte, die tiefergelegenen Teile des festen Stickoxyds vor der Einwirkung des gasförmigen Sauerstoffs schützte, so dass an diesen Stellen die Blaufärbung ausblieb.

Es zeigt sich hier also ein deutlicher Einfluss der Temperatur, indem die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und gasförmigem Sauerstoff erst dann eintritt, wenn die Temperatur ein wenig höher ist, als die der flüssigen Luft.

Anwendung dieser Reaktion zur Erklärung des Verhaltens der „Grünen Stickoxydverbindung" bei der Zersetzung.

Im vorigen Kapitel ist an mehreren Versuchen gezeigt worden, dass

1. flüssiges Stickoxyd von flüssiger Luft nicht oxydiert wird, sondern zu einer festen, amorphen Masse erstarrt,
2. bei der Temperatur der flüssigen Luft festes Stickoxyd von gasförmigem und flüssigem Sauerstoff nicht angegriffen wird,
3. bei einer wenig höheren Temperatur (— 175°) festes Stickoxyd der Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff unterliegt und zu blauem N_2O_3 oxydiert wird.

Dieses Verhalten des Stickoxyds gegenüber Sauerstoff, das ganz im Gegensatz steht zu den von Francesconi und Sciacca angegebenen Beobachtungen, gestattet einige Rückschlüsse zu ziehen auf die Eigenschaften des grünen Körpers, der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft ausfällt.

Die grünen Flocken, die in der flüssigen Luft umherschwimmen, stellen eine Adsorptionsverbindung dar von festem Stickoxyd und flüssiger Luft. Wir haben also aus den obigen Versuchen den Fall 2, bei dem festes Stickoxyd sich in Gegenwart von flüssiger Luft befindet, und es ist klar, dass nach den beschriebenen Versuchen eine Einwirkung von Sauerstoff auf das Stickoxyd nicht stattfinden kann.

Trennt man durch Filtrieren die Flocken von der überschüssigen flüssigen Luft und lässt den Niederschlag an freier Luft stehen, so verdampft allmählich der durch Adsorption festgehaltene Sauerstoff. Da der grüne Körper ein schlechter Wärmeleiter ist, so findet die Verdampfung nur an der Oberfläche statt und schreitet langsam nach den weiter innen liegenden Teilen fort. Indem an den aussen liegenden Teilen der Sauerstoff verdampft, bildet sich für kurze Zeit freies Stickoxyd. Zugleich aber hört, da die anhaftende flüssige Luft verdampft ist, die Kältewirkung derselben auf, und es tritt an den

Stellen der Substanz, an denen die flüssige Luft verdampft ist, eine geringe Temperaturerhöhung ein. Indessen schreitet die Verdampfung der flüssigen Luft weiter nach dem Innern der Substanz fort. Die an der Oberfläche befindlichen Teile von Stickoxyd, die sich für kurze Zeit bilden und die bei einer Temperatur bestehen, die ein wenig höher ist, als die der flüssigen Luft, werden dauernd von einem lebhaften Sauerstoffstrom getroffen. Derselbe rührt von der im Innern des grünen Körpers verdampfenden flüssigen Luft her. Die Vorgänge, die sich abspielen, sind vergleichbar den Vorgängen beim Versuch 3. Das Resultat dieses Versuches war, dass festes Stickoxyd bei ungefähr -175^0 durch Sauerstoff zu blauem N_2O_3 oxydiert wird. Es ist daher verständlich, dass die grüne Verbindung beim Verdampfen der anhaftenden flüssigen Luft immer N_2O_3 liefert, während man erwarten sollte, unverändertes Stickoxyd zu erhalten. Dies rührt, wie ich im Versuch 3 gezeigt habe, daher, dass das Stickoxyd sich nur für kurze Zeit bilden kann, da es von dem umgebenden gasförmigen Sauerstoff sofort zu N_2O_3 oxydiert wird.

Diese Fähigkeit des Stickoxyds, so leicht in N_2O_3 überzugehen, ist der Grund, dass es sich einem direkten Nachweis immer entzogen hat, und hat die Veranlassung dazu gegeben, das Einwirkungsprodukt von Stickoxyd auf flüssige Luft irrtümlicherweise als N_2O_3 anzusehen.

Die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssigem Ozon.

Beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Ozon fielen dieselben grünen Flocken aus, die man auch erhielt, wenn Stickoxyd in flüssige Luft geleitet wurde. Wie schon früher ausführlich beschrieben, trat der Unterschied zwischen der Stickoxyd-Sauerstoff- und der Stickoxyd-Ozonverbindung erst dann auf, wenn der anhaftende Sauerstoff anfing zu verdampfen und damit die Zersetzung begann. Dieselbe verlief bei der Stickoxyd-Sauerstoffverbindung vollkommen ruhig, indem sich blaues N_2O_3 bildete, bei der Stickoxyd-Ozonverbindung fand aber jedesmal an den Stellen, an denen die Zersetzung begann, eine Explosion statt.

In beiden Fällen aber hatte man nach der Zersetzung dasselbe Produkt, nämlich blaues N_2O_3.

Die grüne Verbindung war, solange der durch Adsorption zurückgehaltene Sauerstoff noch nicht verdampft war, gegenüber Ozon beständig. Ebenso trat keine Reaktion ein zwischen flüssigem Ozon und festem N_2O_3. Es muss also, bevor sich die grüne Verbindung in das blaue Zersetzungsprodukt, N_2O_3, umwandelt, noch eine andere Substanz bestehen und diese muss für das Verhalten der Stickoxyd-Ozonverbindung verantwortlich gemacht werden.

Es war schon vorher dargelegt und durch Experimente begründet worden, dass das intermediäre Zersetzungsprodukt festes Stickoxyd ist, das zum Unterschied gegen die zuerst vorhandene grüne Verbindung keine flüssige Luft durch Adsorption gebunden hält. Dasselbe wird aber, da es dauernd von einer Sauerstoff-Atmosphäre umgeben ist, sofort nach seinem Entstehen wieder unter Bildung von N_2O_3 verändert, so dass es sich einem direkten Nachweis entzieht.

Der Unterschied zwischen der Zersetzung der Stickoxyd-Sauerstoffverbindung und der Stickoxyd-Ozonverbindung würde

also darauf begründet sein, dass das intermediäre Zersetzungsprodukt, das von flüssiger Luft befreite Stickoxyd, mit dem gasförmigen Sauerstoff ruhig, mit dem flüssigen Ozon aber explosionsartig reagiert.

Im vorigen Abschnitt war bereits gezeigt worden, dass festes Stickoxyd mit gasförmigem Sauerstoff bei — 175° in der Tat N_2O_3 liefert. Es blieb jetzt noch übrig, die Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssigem Ozon zu untersuchen, und zwar kam es darauf an, festzustellen, ob die Einwirkung beider auch unter explosionsartiger Heftigkeit vor sich ging.

Das feste Stickoxyd wurde in der schon mehrfach beschriebenen Weise in einem Reagenzglase durch Abkühlen mit flüssiger Luft hergestellt. Im festen Zustand war es wieder eine weisse, kristallinische, mit blauen Streifen durchzogene Masse. Wenn nach erfolgter Kondensation der Gummistopfen von dem Reagenzglas entfernt wurde, leitete ich einen lebhaften Strom von Wasserstoff ein, um den Zutritt des Luftsauerstoffs zu verhindern. Während das Reagenzglas aussen mit flüssiger Luft gekühlt wurde, goss ich eine blaugefärbte Lösung von Ozon in flüssigem Sauerstoff auf das feste Stickoxyd. Es trat keine Reaktion ein. Hierauf befestigte ich das Reagenzglas an einer Klammer, nahm es aus dem Dewarschen Gefäss heraus und liess es an freier Luft hinter einer Abzugsscheibe stehen.

Der flüssige Sauerstoff verdampfte dabei schnell, und es blieb für kurze Zeit festes Stickoxyd durchtränkt mit flüssigem Ozon zurück. Im selben Augenblick erfolgte auch die Explosion, bei der das Reagenzglas vollständig zertrümmert wurde. Dieser Versuch wurde 8 Mal wiederholt und jedesmal fand ohne Ausnahme die explosionsartige Reaktion zwischen dem festen Stickoxyd und dem flüssigen Ozon statt.

Als Vergleichsversuche wurden noch folgende beiden angestellt. Bei dem ersten wurde Stickoxyd mit flüssigem Sauerstoff übergossen. Es trat, wie schon an früheren Versuchen dargelegt worden war, keine Veränderung ein. Dann wurde das Reagenzglas mit dem festen Stickoxyd und dem flüssigen Sauerstoff an freier Luft stehen gelassen. Nachdem der Sauerstoff zum grössten Teil verdampft war, blieb das Stickoxyd, benetzt von der flüssigen Luft, zurück. Als auch bei weiterer Tempe-

ratursteigerung dieser anfing zu entweichen, trat allmählich die Umwandlung des weissen NO in blaues N_2O_3 ein, zum Teil verdampfte das unveränderte Stickoxyd. Jedenfalls trat nicht die explosionsartige Reaktion ein, wie sie mit flüssigem Ozon beobachtet worden war.

Bei dem zweiten Versuch stellte ich durch Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft die grüne Verbindung her und liess sie sich vollständlich zersetzen, so dass nur blaues N_2O_3 zurück blieb. Auf das durch flüssige Luft gekühlte N_2O_3 goss ich flüssiges Ozon und liess das Gemisch an freier Luft stehen. Es trat auch hier keine Explosion ein.

Die Resultate dieser Versuche, die noch einmal in kurzen Worten angegeben werden sollen, sind also folgende:

1. Uebergiesst man festes Stickoxyd mit flüssigem Sauerstoff, so tritt keine Reaktion ein; lässt man das Gemisch an freier Luft stehen, so verdampft zuerst der flüssige Sauerstoff, das feste Stickoxyd wird dann erst durch den gasförmigen Sauerstoff zu N_2O_3 oxydiert.

2. Festes N_2O_3 wird von flüssigem Ozon nicht verändert.

3. Festes Stickoxyd bleibt, wenn es bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Ozon übergossen wird, unverändert. Verdampft aber der überschüssige Sauerstoff und bleibt das feste Stickoxyd mit dem konzentrierten Ozon zurück, dann erfolgt zwischen beiden eine explosionsartige Reaktion.

Folgerungen.

Für das Verhalten der grünen Verbindung, die beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Ozon ausfällt, sind die obenbeschriebenen Versuche vollkommen zutreffend und charakteristisch. Solange die grünen Flocken sich in der Ozon-Sauerstofflösung befanden, trat keine Reaktion ein. Dies deckt sich auch mit dem ersten Teil des Versuches 3, bei welchem das feste Stickoxyd mit flüssigem Ozon übergossen wurde und keine Veränderungen zeigte.

Wenn man die grünen Flocken auf ein Filter goss und von der überschüssigen Ozonlösung trennte, dann traten folgende Vorgänge ein:

Die grüne Verbindung konnte infolge ihres grossen Adsorptionsvermögens noch grosse Mengen von der Ozon-Sauerstofflösung zurückhalten. Der Sauerstoff fing zuerst an zu verdampfen, und es blieb festes Stickoxyd gemengt mit flüssigem Ozon zurück. Es traten also dieselben Bedingungen ein, die dem Versuch 3 zu Grunde lagen: wenn der von der Ozonlösung herrührende Sauerstoff verdampft war, reagierte das feste Stickoxyd mit dem beigemengten flüssigen Ozon mit explosionsartiger Heftigkeit. Das Gleiche war auch bei der Stickoxyd-Ozonverbindung der Fall.

Es war bei diesen Versuchen gelungen, die bei der Zersetzung der grünen Stickoxydverbindung auftretenden Vorgänge an dem Beispiel der Reaktion zwischen festem Stickoxyd und flüssigem Ozon zu demonstrieren und die hierbei characteristische Erscheinung, die explosionsartige Zersetzung, auch nachzuweisen. Hierdurch war eine neue Stütze erbracht für meine Behauptung, dass die grünen Flocken, die man beim Einleiten von Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff oder flüssiges Ozon erhält, nichts weiter sind, als festes, chemisch unverändertes Stickoxyd.

Zusammenfassung.

1.

Beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft fällt ein grüner Körper aus, der in Farbe und Aussehen an frisch dargestelltes Chromhydroxyd erinnert. Lässt man die anhaftende flüssige Luft verdampfen, so zersetzt sich der Körper und verändert dabei seine Farbe von grün nach blau, indem er in festes N_2O_3 übergeht, das zwischen -103^0 und -104^0 schmilzt. Es gelang, die Zersetzungstemperatur der „Grünen Verbindung" zum ersten Mal einwandsfrei festzustellen. Dieselbe liegt zwischen -180^0 und -175^0. Es war damit erwiesen, dass die „Grüne Verbindung" nur so lange beständig ist, als noch flüssige Luft zugegen ist.

2.

Zum Messen der Temperatur wurde ein Kupfercylinder benutzt, der dem von Nernst beschriebenen Kupfercalorimeter nachgebildet war. Die Konstruktion desselben, die Anbringung der Thermoelemente wurden ausführlich beschrieben.

3.

Mit Hilfe des Kupfercylinders wurde von der „Grünen Verbindung" in dem Temperaturbereich von -186^0 bis -110^0 die Schmelzkurve festgestellt. Der Verlauf derselben war vollkommen regelmässig, es traten keine Haltepunkte auf.

4.

Es wurde gasförmiges Stickoxyd in eine konzentrierte Lösung von Ozon in flüssiges Sauerstoff geleitet. Dabei fielen dieselben grünen Flocken aus, die man auch mit flüssiger Luft erhalten hatte. Der Unterschied trat erst bei der Zersetzung auf, indem das beigemengte Ozon eine explosionsartige Zersetzung bewirkte.

Die Tatsache, dass man mit flüssigem Ozon denselben „Grünen Körper" erhielt wie mit flüssiger Luft, war ein Hinweis,

dass bei dieser Reaktion eine oxydierende Wirkung der flüssigen Luft oder des flüssigen Ozons gegenüber dem Stickoxyd nicht anzunehmen war, wie es von früheren Autoren behauptet worden war.

5.

Es wurde eine Ansicht entwickelt, um das Verhalten von gasförmigem Stickoxyd gegenüber flüssiger Luft zu erklären. Wie ausgeführt wurde, finden bei der Einwirkung von Stickoxyd auf flüssige Luft keine chemischen, sondern vorwiegend physikalische Vorgänge statt, indem das gasförmige Stickoxyd in den flüssigen und dann sofort in den festen Aggregatzustand übergeführt wird. Die grünen Flocken, die beim Einleiten von Stickoxyd in flüssige Luft ausfallen, sind demnach nichts anderes als festes Stickoxyd. Die grüne Farbe der Flocken ist nicht befremdend, da flüssiges Stickoxyd, wenn es nicht vollkommen rein dargestellt ist, auch grün gefärbt ist und diese Farbe behält, wenn es in flüssige Luft gegossen wird.

Es gelang an mehreren Reaktionen, die mit Stickoxyd und Sauerstoff bei wechselnden Aggregatzuständen, sowie mit festem Stickoxyd und flüssigem Ozon ausgeführt wurden, Beweise für die oben ausgeführte Ansicht zu bringen.

6.

Die Beobachtung E. Müllers, dass die grüne in flüssiger Luft suspendierte Substanz sich beim Belichten zersetzen würde, konnte nicht bestätigt werden.

7.

Flüssiges Stickoxyd wird von flüssiger Luft nicht zu N_2O_3 oxydiert, sondern nur zum Erstarren gebracht. Ebenso bleibt gasförmiger Sauerstoff ohne Einwirkung auf festes Stickoxyd, wenn die Reaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft vor sich geht.

Die diesbezüglichen Angaben von Francesconi und Sciacca, wonach in beiden Fällen das Stickoxyd zu N_2O_3 oxydiert werden soll, wurden nicht bestätigt.

8.

In einer Zusammenstellung der früheren Arbeiten von Helbig, Francesconi und Sciacca, F. Raschig und von E. Müller wurde gezeigt, dass bei den früheren Analysen nicht berücksichtigt worden war, dass die „Grüne Verbindung“ sich schon bei -180^0 zersetzt.

Es ergibt sich hieraus die Tatsache, dass die erwähnten Arbeiten infolge der unrichtigen Untersuchungsmethoden nicht herangezogen werden können zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Einwirkung der flüssigen Luft auf das gasförmige Stickoxyd vor sich geht.

Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen muss festgestellt werden, dass gasförmiges Stickoxyd durch flüssige Luft nicht zu Stickstofftrioxyd, N_2O_3, oder Stickstoffhexoxyd, NO_3, wie Raschig behauptet, oxydiert wird, sondern chemisch unverändert bleibt. Es finden nur physikalische Vorgänge statt, denen zufolge das Stickoxyd aus dem gasförmigen in den festen Zustand übergeht.

Die vorliegende Arbeit wurde im technologischen Institut der Universität in der Zeit von Januar 1912 bis Februar 1913 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Wichelhaus für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Privatdocent Dr. O. Hauser verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich bei der Ausführung mit seinem Rat unterstützt hat.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Richard Blum, evangelischer Konfession, wurde am 14. Oktober 1889 zu Port Elizabeth (Staat New-Jersey, U. S. A.) als Sohn des Kaufmanns Eduard Blum geboren. Im Jahre 1893 siedelten meine Eltern nach Deutschland über. Die erste Schulbildung erhielt ich in Frankfurt a. Main, wo ich von 1896—1902 die Gutleutschule, die Adlerflytschule und die Sachsenhäuser Realschule besuchte. Nachdem meine Eltern im Jahre 1902 ihren Wohnsitz nach Berlin verlegt hatten, besuchte ich das Hohenzollerngymnasium in Schöneberg, auf welchem ich Ostern 1908 die Reifeprüfung bestand.

Während meiner Studienzeit blieb ich in Berlin, wo ich die Vorlesungen und Praktika an der Universität und an der Technischen Hochschule besuchte. Die Promotionsprüfung bestand ich am 31. Juli.

Meine Lehrer waren:
von Buchka, Byk, Delbrück, Dessoir, Dziobek, Gabriel. van't Hoff, Kurlbaum, Liebermann, Marckwald. Nernst, Riehl, Rubens, Scheffer, Weigert, Wichelhaus.

Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.